АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIV

ВЫПУСК 8 АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Адрес редакции: Москва, Кузнецкий мост, 9/10

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ЗАВИСИМОСТЬ НИЖНИХ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ГОРЮЧЕГО КОМПОНЕНТА

*Н. В. Соловьев и А. Н. Баратов*

Установление количественной зависимости между предельными характеристиками процесса горения и молекулярной структурой горючего может явиться одним из вероятных путей решения задачи о связи между реакционной способностью и строением вещества. Кроме того, установление подобных связей несомненно должно способствовать получению новых данных по некоторым кинетическим характеристикам, а также по пределам воспламенения, имеющим большое практическое значение.

В настоящей работе предпринята попытка установить зависимость между нижними концентрационными пределами воспламенения и содержанием атомов углерода в молекуле горючего компонента в пределах отдельных гомологических рядов органических соединений.

В литературе известны немногочисленные попытки нахождения указанной зависимости. Полученные при этом результаты исчерпываются отдельными качественными наблюдениями и эмпирическими данными без достаточно четких обоснований. Кроме того, эти данные часто противоречат друг другу. Так, по данным Бугреса и Уилера [1], нижние концентрированные пределы воспламенения нормальных алканов в воздухе обратно пропорциональны теплотам сгорания горючих компонентов и, следовательно, снижаются с увеличением содержания в молекуле горючего гомолога атомов углерода по линейному закону. Б. Ф. Вымороков [2] приходит к обратному выводу, утверждая, что с повышением молекулярного веса представителя гомологического ряда значения нижних пределов воспламенения повышаются. Скотт и Джонс [3] констатируют отсутствие какой-либо закономерной связи между нижними пределами воспламенения и содержанием в молекуле горючего атомов углерода. К подобному выводу приводит анализ обзора по влиянию молекулярной структуры алканов на их горючие свойства, проведенного Гиббонсом, Барнеттом и Герштейном [4].

Во всех обнаруженных нами в литературе работах по этому вопросу исследованию подвергались только алканы. Между тем сопоставление данных при решении подобных задач для нескольких гомологических рядов может явиться средством выяснения как некоторых теоретических, так и, особенно, практических вопросов.

Согласно тепловой теории взрыва Н. Н. Семенова [5], предельное условие воспламенения выражается уравнением:

$$VQ\,[c_{\text{пред}}]\,[O_2]\,Ke^{-E/RT} = \chi\,(T - T_0)\,S, \quad (1)$$

где $V$ — объем сосуда; $[c_{\text{пред}}]$ — концентрация горючего в смеси, соответствующая нижнему концентрационному пределу воспламенения; $Q$ — теплота сгорания горючего компонента; $E$ — энергия активации; $K$ — предэкспоненциальный множитель; $T$ — температура горения; $T_0$ — температура окружающей среды (стенки сосуда); $\chi$ — теплопроводность из зоны реакции; $S$ — поверхность сосуда.

Перед нами стоит задача: найти количественную связь между содержанием в молекуле горючего атомов углерода и величинами нижних концентрационных пределов для какого-либо гомологического ряда, например для алканов.

Математическое условие задачи заключается в раскрытии зависимости

$$[c_{\text{пред}}] = f(n), \tag{2}$$

где $n$ — число атомов углерода в молекуле горючего компонента.

Учитывая условия поставленной задачи (идентичные условия эксперимента и необходимость определения пределов воспламенения бедных смесей), в первом приближении величины $V$, $\chi$, $S$ и $[O_2]$ можно считать постоянными.

Действительно, поскольку речь идет лишь о бедных смесях с содержанием в воздухе не более 5% горючих газов, можно полагать, что практически теплопроводность смесей и содержание в них кислорода будут во всех случаях соответствовать величинам указанных показателей для чистого воздуха, т. е. оставаться постоянными.

После этих упрощений исследуемая зависимость (2) с учетом исходного уравнения (1) выразится следующим образом:

$$[c_{\text{пред}}](n) \approx \frac{AT(n)}{Q(n)\,K(n)\cdot e^{-E(n)/RT(n)}}, \tag{3}$$

где $A$ — константа, определяемая условиями опыта и численно равная величине предела воспламенения первого члена гомологического ряда $[c_{0\text{пред}}]$, в данном случае метана; $Q(n)$; $K(n)$; $E(n)$; $T(n)$ — функции соответствующих параметров в зависимости от содержания атомов углерода в молекуле гомолога.

Решение уравнения (3) возможно только при раскрытии функциональных связей, входящих в его правую часть.

Попытаемся решить эту задачу для алканов.

Зависимость $Q(n)$, как известно [6, 7], выражается линейным уравнением вида:

$$Q(n) = k_1(n-1) + B, \tag{4}$$

где $k_1$ — коэффициент, характеризующий гомологический ряд; $B$ — величина $Q$ для первого гомолога.

Для выявления характера зависимости $E(n)$ использовались представленные в табл. 1 данные по энергиям активаций брутто-реакций высокотемпературного окисления бедных смесей для ряда углеводородов, рассчитанные Фенном и Калькотом [8] по уравнению, выведенному ими из условия (1). Сопоставляя эти данные, можно видеть, что величина $E$ практически не изменяется с увеличением длины цепи алкана. Отсюда получаем

$$E(n) \approx \text{const}. \tag{5}$$

Таблица 1

| Углеводород | *E, ккал/моль* |
|---|---|
| Метан | 26 |
| Этан | 26 |
| Пропан | 26 |
| Бутан | 28 |
| Пентан | 26 |

Аналогичное допущение можно сделать относительно изменения в указанных условиях величины предэкспоненциального множителя $K$. Согласно данным Валкера и Райта [9], величина $K$ для различных углеводородов постоянна, т. е.

$$K(n) \approx \text{const}. \tag{6}$$

Относительно зависимости $T(n)$ надо отметить следующее. Достижение критической величины нижнего предела воспламенения практически ли-

митируется для бедных смесей теплоотводом через воздух. В одних и тех же экспериментальных условиях этот теплоотвод определяется разностью температур горения и стенки, т. е. $T - T_0$. Поскольку теплопроводность газовой смеси во всех случаях примерно постоянна (см. выше), то и величина предельного теплоотвода будет также для всех веществ постоянной. Следовательно, при составе смеси, соответствующей нижнему концентрационному пределу, для всех веществ теплотворная способность («потенциальный запас энергии») элемента объема газовой смеси также будет постоянной.

Отсюда

$$T(n) = T_{\text{пред}}(n) \approx \text{const}, \tag{7}$$

где $T_{\text{пред}}$ — температура горения на нижнем пределе воспламенения.

Подобное допущение использовалось и ранее [10, 11].

Подставив выражения (4), (5), (6) и (7) в уравнение (3), получаем

$$[c_{\text{пред}}](n) \approx \frac{[c_{0\ \text{пред}}]\, T_{\text{пред}}}{[k_1(n-1)+B]\, Ke^{-E/RT_{\text{пред}}}} \tag{8}$$

или после преобразования и соответствующих упрощений:

$$[c_{\text{пред}}](n) \approx \frac{1}{\dfrac{k_1 Ke^{-E/RT_{\text{пред}}}}{[c_{0\ \text{пред}}]\, T_{\text{пред}}}(n-1) + \dfrac{BKe^{-E/RT_{\text{пред}}}}{[c_{0\ \text{пред}}]\, T_{\text{пред}}}}; \tag{9}$$

$$[c_{\text{пред}}](n) \approx \frac{1}{a(n-1)+d}, \tag{10}$$

где $a$ и $d$ — константы, определяемые свойствами соответствующего гомологического ряда и условиями эксперимента.

Уравнения (9) и (10) соответствуют гиперболической зависимости между пределами воспламенения и содержанием атомов углерода в молекуле горючего гомолога.

## Экспериментальная часть

Целью этой части исследования являлось подтверждение выведенных выше соотношений, для чего требовалось определить нижние пределы воспламенения горючих газо- и паровоздушных смесей.

Исследованию подвергались нормальные алканы, спирты нормального и изостроения, сложные эфиры муравьиной и уксусной кислот и указанных спиртов.

Метан, получавшийся нагреванием формиата натрия с едким натром, и технические — этан, пропан и бутан — очищали от примесей и влаги [12] и хранили в газометрах над насыщенным раствором NaCl. Остальные исходные вещества готовили или из технических продуктов путем соответствующей очистки, или большей частью синтезом известными методами [13]. Константы исходных веществ приведены в табл. 2.

Экспериментальное подтверждение выведенных соотношений между пределами воспламенения и молекулярной структурой горючего связано с необходимостью исследования большого числа веществ от газов до жидкостей с температурами кипения до 200° и выше. Поэтому применялись два метода исследования.

Пределы воспламенения газовоздушных смесей определялись в цилиндрическом сосуде длиной в 1 *мм*, диаметром 55 *мм*, выполненном из молибденового стекла (рис. 1). Смеси газов готовились по парциальным давлениям при перемешивании с точностью до 0,1% путем перепуска компонентов из сосудов *I*, *II* и *III* в предварительно эвакуированный до 2—3 *мм* рт. ст. сосуд 1.

Таблица 2

| Вещество | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $T_{кип}$* | $T_{пред}$, °C | $[c_{пред}]$ % |
|---|---|---|---|---|---|
| Метан | — | — | — | — | 5,21 |
| Этан | — | — | — | — | 3,22 |
| Пропан | — | — | — | — | 2,37 |
| Бутан | — | — | — | — | 1,81 |
| Гексан | 0,660 | 1,3704 | 67,0 | —26,5 | 1,20 |
| | | 20,4 ** | | | |
| Гептан | 0,684 | 1,3875 | 29—31 (60) | — 6,5 | 1,03 |
| | | 20,3 | | | |
| Октан | 0,702 | 1,3974 | 44—46 (60) | 12,5 | 0,92 |
| Метанол | 0,792 | 1,3284 | 64,0 | 7,0 | 6,11 |
| | | 21,0 | | | |
| Этанол | 0,789 | 1,3617 | 79,0 | 10,5 | 3,13 |
| Пропанол | 0,804 | 1,3855 | 97,0 | 21,0 | 2,12 |
| Изопропанол | | 20,6 | | | |
| | 0,784 | 1,3772 | 82,0 | 11,0 | 2,44 |
| Бутанол | 0,810 | 1,3990 | 118,0 | 31,0 | 1,61 |
| Изобутанол | 0,802 | 1,3962 | 108,5 | 25,5 | 1,78 |
| | | 20,8 | | | |
| Изоамиловый спирт | 0,811 | 1,4076 | 132,0 | 40,5 | 1,32 |
| Гексанол | 0,817 | 1,4151 | 57,5—59 (10) | 54,0 | 1,08 |
| | 19,2 | 21,8 | | | |
| Гептанол | 0,829 | 1,4251 | 98—99,5 (40) | 70,0 | 0,92 |
| Октанол | 1,828 | 1,4302 | 88—89 (10) | 81,0 | 0,80 |
| | | 19,8 | | | |
| Изооктанол | 0,838 | 1,4307 | 76—78 (10) | 70,0 | 0,89 |
| | | 19,3 | | | |
| Нонанол | 0,828 | 1,4325 | 97—100 (10) | 84,5 | 0,73 |
| Метилформиат | 0,973 | 1,3445 | 31—34,0 | —29,5 | 5,54 |
| | | 21,2 | | | |
| Этилформиат | 0,928 | 1,3586 | 51,0—53,5 | —18,5 | 3,41 |
| | 20,5 | | | | |
| Пропилформиат | 0,898 | 1,3800 | 79—85,0 | — 7,0 | 2,60 |
| Изопропилформиат | 0,871 | 1,3771 | 69,5—72,0 | —11,0 | 3,02 |
| Бутилформиат | 0,892 | 1,3896 | 39—41,5 (60) | 8,0 | 1,95 |
| | | 20,0 | | | |
| Изобутилформиат | 0,885 | 1,3851 | 31,5—33,5 (60) | 5,0 | 1,98 |
| | | 21,5 | | | |
| Изоамилформиат | 0,871 | 1,3971 | 52—55 (60) | 18,0 | 14,2 |
| | | 20,8 | | | |
| Гексилформиат | 0,892 | 1,4086 | 44—47 (10) | 36,5 | 1,29 |
| Гептилформиат | 0,886 | 1,4257 | 75,0 (20) | 54,5 | 1,17 |
| | | 21,2 | | | |
| Октилформиат | 0,888 | 1,4147 | 79,0 (20) | 74,0 | 1,0 |
| Нонилформиат | 0,867 | 1,4210 | 132—133 (60) | 95,0 | 0,96 |
| | | 20,1 | | | |
| Метилацетат | 0,933 | 2,3571 | 55—59,0 | —12,0 | 4,35 |
| Этилацетат | 0,903 | 1,3722 | 76—78 | — 3,5 | 2,53 |
| Пропилацетат | 0,884 | 1,3840 | 36—39 (60) | 9,0 | 1,91 |
| | | 19,8 | | | |
| Бутилацетат | 0,881 | 1,3954 | 47—50 (40) | 18,5 | 1,44 |
| | | 21,5 | | | |
| Гексилацетат | 0,884 | 1,4086 | 56—60 (10) | 46,0 | 0,96 |
| Гептилацетат | 0,874 | 1,4150 | 76—78 (10) | 57,0 | 0,82 |
| Октилацетат | 0,871 | 1,4202 | 96—97 (15) | 69,0 | 0,74 |
| Нонилацетат | 0,890 | 1,4239 | 100—104 (10) | 85,0 | 0,86 |

* В скобках указано давление, при котором определялась $T_{кип}$.

** Цифры сверху обозначают температуры, при которых определялись значен коэффициента рефракции (а также удельный вес).

Пределы воспламенения паров горючих жидкостей определялись по методу температурных пределов воспламенения [14], так как ни один из известных методов непосредственного определения концентрационных пределов воспламенения не может быть использован для исследования жидкостей с $T_{\text{кип}}$ до 200° и выше. Этот метод заключается в том, что в герметизированном аппарате определяются температуры, при которых в свободном пространстве над жидкостью создаются концентрации смеси паров горючей жидкости с воздухом, соответствующие концентрационным пределам воспламенения. Эти температуры соответственно называются нижним и верхним температурными пределами воспламенения.

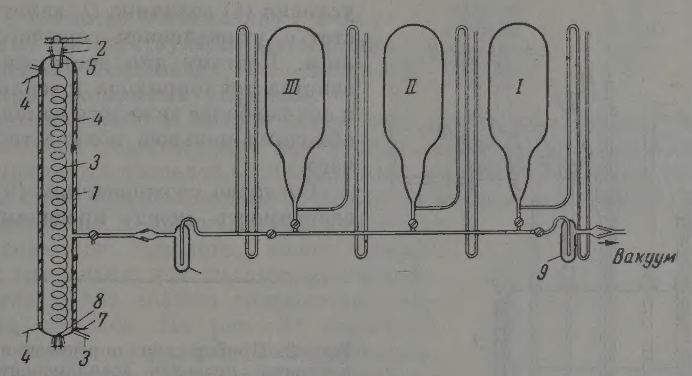



Рис. 1. Схема установки для определения пределов воспламенения: *1* — реакционный сосуд; *2* — мотор Уоррена; *3* — змеевик; *4* — обогревающая спираль; *5* — подшипник; *6* — мешалка; *7* — термопары; *8* — резиновая пробка с электродами; *9* — ловушка

Пересчет с температурных на концентрационные пределы производился по уравнению:

$$[c_{\text{пред}}] = \frac{p_{\text{пред}}}{p_{\text{атм}}} \cdot 100,$$

где $p_{\text{пред}}$ — давление насыщенных паров в *мм* рт. ст., соответствующее температурному пределу; $p_{\text{атм}}$ — атмосферное давление в *мм* рт. ст.; $[c_{\text{пред}}]$ — концентрационный предел в объемн. %.

Определение температурных пределов производилось в сосуде диаметром 60 *мм* и высотой 220 *мм* из молибденового стекла (рис. 2).

Термостатирование при повышенных температурах обеспечивалось применением фотоэлектронного реле, а при пониженных температурах — регулировкой скорости транспортировки метанола (охлаждаемого жидким азотом) по медному змеевику, навитому на сосуд.

Воспламенение в обоих случаях производилось электроразрядом от индуктора ИВ-50 с напряжением во вторичной обмотке ~ 42 kV, при помощи медных электродов, расстояние между которыми составляло 5—8 *мм*.

За критерий воспламенения в обоих методах принималось распространение пламени по всей высоте сосуда.

Данные по давлению насыщенных паров, необходимые для расчета концентрационных пределов воспламенения, заимствовались из сводок Стелла [15] и Иордана [16]. При отсутствии для отдельных веществ подобных характеристик последние устанавливались опытным путем.

Результаты экспериментального исследования сведены в табл. 2 и представлены на рис. 3.

При пересчете с температурных на концентрационные пределы учитывалась поправка на начальную температуру. Величина поправки определялась по следующему правилу: при повышении температуры на 100° нижний концентрационный предел воспламенения снижается на 8—10% [3, 10].

Анализ кривых (рис. 3) показывает, что для всех исследованных гомологических рядов с увеличением содержания в молекуле горючего гомолога атомов углерода нижние концентрационные пределы воспламенения монотонно снижаются. Эта закономерность подтверждается анализом предельного условия воспламенения (1).

Действительно, правая часть этого уравнения, характеризующая теплоотвод, практически в пределах гомологического ряда остается постоянной, в то время как в левой части условия (1) величина $Q$ заметно растет с утяжелением горючего гомолога. Поэтому для достижения равенства теплоприхода и теплоотвода в случае более тяжелого гомолога необходимо меньшее количество горючего.

Согласно соотношениям (9) и (10) зависимость между пределами воспламенения и содержанием атомов углерода в молекуле горючего гомолога должна описываться гиперболическим законом.

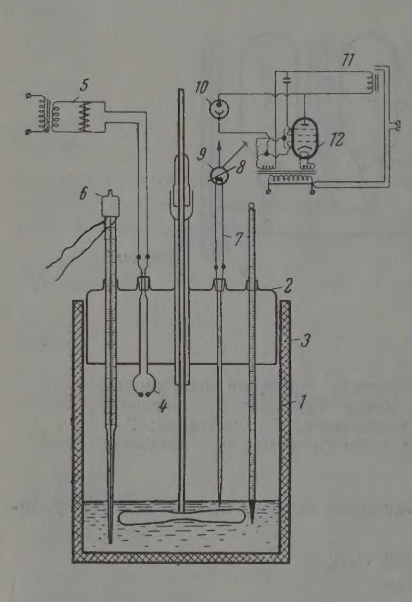



Рис. 2. Прибор для определения температурных пределов воспламенения: *1* — стакан; *2* — крышка, притертая к стакану; *3* — обогрев и охлаждение стакана; *4* — электроды; *5* — индуктор ИВ-50; *6* — контактный термометр; *7* — термопара 531-Б; *8* — осветитель; *9* — зеркальный гальванометр М-21; *10* — фотоэлемент; *11* — реле; *12* — пентод

На рис. 4 представлена графическая обработка экспериментальных данных в трансформированных координатах, выпрямляющих зависимость (10). Как видно из рисунка, экспериментальные данные хорошо согласуются с линейной зависимостью. Указанной обработкой вычислены количественные соотношения между $[c_{\text{пред}}]$ и $n$ для алканов, спиртов, формиатов и ацетатов. Численные значения коэффициентов, входящих в уравнение (10), для указанных рядов сведены в табл. 3.

К сожалению, недостаточное число известных данных по кинетическим характеристикам, входящим в уравнение (9), не дает возможности рассчитывать эти коэффициенты непосредственно по подобным характеристикам. Казалось бы, что в таком случае для каждого гомологического ряда коэффициенты $a$ и $d$ должны определяться только эмпирически, при накоплении достаточного числа соответствующих экспериментальных данных. Однако анализ экспериментальных результатов показывает, что для всех исследованных гомологических рядов зависимость между $[c_{\text{пред}}]$ и $n$ выражается уравнением (10), и, следовательно, можно предположить аналогию найденных соотношений для этих рядов. Поэтому целесообразно применить в данном случае один из методов сравнительного расчета свойств веществ. Эти методы за последнее время получили детальное развитие в работах М. Х. Карапетьянца [17, 18].

Нами был использован сравнительный метод расчета какого-либо свойства вещества в рядах сходственных соединений при постоянных

внешних условиях [18]. Этот метод заключается в том, что одинаковые свойства представителей различных гомологических рядов связываются линейной зависимостью, если характер их изменения от одного и того же параметра подобен, и выражается уравнением:

$$G_{II} \approx AG_I^? + B, \qquad (11)$$

где $G$ — свойство соединения; $I$ и $II$ — индексы, соответствующие двум рядам родственных соединений, сопоставляемым при постоянных условиях.

Таблица 3

| Гомологический ряд | $a$ | $d$ |
|---|---|---|
| Алканы | 0,108 | 0,164 |
| Спирты | 0,154 | 0,164 |
| Формиаты | 0,116 | 0,180 |
| Ацетаты | 0,164 | 0,230 |

Применительно к нашим целям этот метод использован следующим образом: при сопоставлении полученных опытных значений нижних концентрационных пределов воспламенения, в случае справедливости выдвинутого выше предположения об аналогии зависимости между пределами воспламенения и молекулярной структурой горючего гомолога, связь между этими пределами для различных гомологических рядов должна описываться линейным законом. На рис. 5* показана связь между пределами воспламенения алканов, спиртов, формиатов и ацетатов.

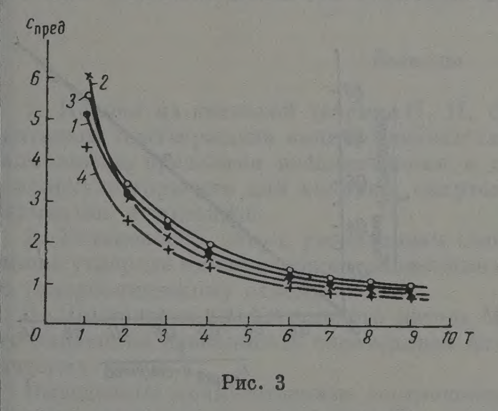



Рис. 3

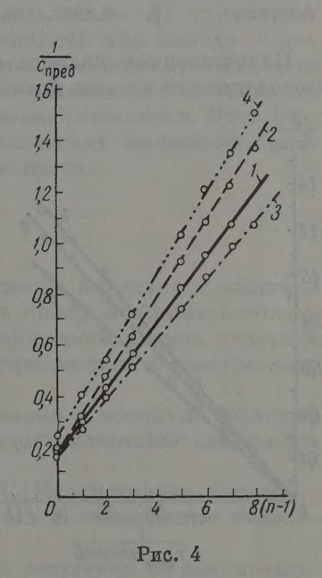



Рис. 4

Рис. 3. Нижние концентрационные пределы воспламенения алканов, спиртов, ацетатов и формиатов в зависимости от числа атомов углерода в молекуле горючего ($n$): *1* — алканы; *2* — спирты; *3* — формиаты; *4* — ацетаты

Рис. 4. Зависимость между пределами воспламенения алканов, спиртов, формиатов и ацетатов и числом атомов углерода в молекуле горючего в трансформированных координатах: *1* — алканы; *2* — спирты; *3* — формиаты; *4* — ацетаты

Из рис. 5 видно, что экспериментальные данные с достаточным приближением подчиняются линейному закону. Тем самым, во-первых, подтверждается вывод об аналогии исследуемой зависимости между $[c_{пред}]$ и $n$ для всех исследованных гомологических рядов, а, во-вторых, представляется возможность выразить количественно соотношения между пределами воспламенения различных гомологических рядов.

---

* График на рис. 5 для удобства построен в координатах, выпрямляющих зависимость $[c_{пред}] = f(n)$.

Обработав данные, представленные на рис. 5, по уравнению (11), получаем

$$[c_{\text{пред}}]_{II,\,III,IV} \approx A\,[c_{\text{пред}}]_{I}^{*}, \qquad (12)$$

где $I$, $II$, $III$ и $IV$ — индексы, обозначающие соответственно алканы, спирты, формиаты и ацетаты.

В табл. 4 сведены значения коэффициента $A$, входящего в уравнение (12), для указанных рядов.

Применение сравнительного метода расчета позволяет устанавливать количественную связь между пределами воспламенения и содержанием атомов углерода в молекуле горючего для любых других гомологических рядов, если известно значение предела воспламенения хотя бы одного гомолога.

Таблица 4

| Гомологический ряд | A |
|---|---|
| Спирты | 0,901 |
| Формиаты | 1,070 |
| Ацетаты | 0,834 |

В табл. 2, кроме соединений нормальной структуры, приведены данные экспериментального определения пределов воспламенения ряда изосоединений.

Недостаточное количество данных по пределам воспламенения для изосоединений не дает возможности установить эмпирически количественные соотношения между пределами воспламенения и содержанием атомов углерода в молекуле горючего гомолога. Попытаемся решить эту задачу для изоспиртов с помощью сравнительного метода.

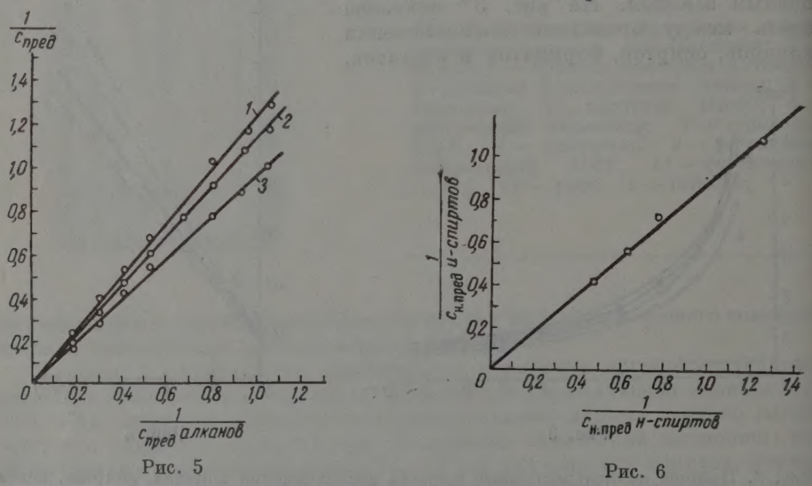



Рис. 5. Зависимость между пределами воспламенения алканов и спиртов, формиатов, ацетатов: 1 — ацетаты, 2 — спирты, 3 — формиаты

Рис. 6. Зависимость между пределами воспламенения *н*-спиртов и изоспиртов

На рис. 6 построен график, выражающий зависимость между нижними концентрационными пределами воспламенения *н*-спиртов и изоспиртов. В качестве исходных данных для построения этой зависимости из табл. 2 выбраны значения пределов воспламенения *н*-спиртов и величина нижнего

* В уравнении (12) константа $B=0$, так как все прямые на рис. 5 пересекаются в начале координат. Это обстоятельство объясняется тем, что в этой точке для всех рядов $[c_{\text{пред}}]=0$, поскольку $n=0$.

редела изобутилового спирта, равная 1,78%. На этот график нанесены ксперементальные значения нижних концентрационных пределов воспламенения изопропилового, изоамилового и изооктилового спиртов.

Как видно из рисунка, экспериментальные данные хорошо согласуются построенной по сравнительному методу расчета графической зависиостью. По данным полученного графика рассчитана количественная ависимость между пределами воспламенения и содержанием атомов углеода в молекуле изоспирта. Она выражается уравнением:

$$[c_{\text{пред}}] = \frac{1}{0{,}178\,(n-1) + 0{,}146}\,.$$

В заключение необходимо отметить следующее.

Анализ данных по пределам воспламенения (табл. 2) показывает, что ля веществ с разветвленной структурой область воспламенения по сотаву сужается по сравнению с веществами, имеющими нормальное строеие молекулы того же состава. Это обстоятельство обусловлено, очевидно, величением термостойкости веществ с разветвлением их структуры. днако указанное обстоятельство не дает оснований для вывода о том, то с разветвлением структуры пожароопасность органических жидкостей меньшается. Из данных табл. 2 видно, что с разветвлением молекулы орючей жидкости температурные пределы заметно снижаются. Этот факт бусловлен увеличением упругости паров органических жидкостей с увеичением разветвленности составляющих их молекул.

## Выводы

1. Исходя из тепловой теории Н. Н. Семенова выведена и экспериентально подтверждена количественная связь между нижними концентационными пределами воспламенения и содержанием атомов углерода молекуле горючего для алканов, спиртов нормального и изостроения, ормиатов и ацетатов.

2. Установлено, что с увеличением содержания в молекуле горючего томов углерода нижние концентрационные пределы монотонно снижаются о гиперболическому закону.

3. Применение сравнительного метода М. Х. Карапетьянца показало, то найденная зависимость справедлива для всех исследованных гомолоических рядов.

Выведенные количественные соотношения в сочетании со сравнительым методом могут служить для расчета пределов воспламенения большого оличества веществ.

4. Для ряда углеводородов и их кислородопроизводных впервые пределены значения температурных и концентрационных пределов восламенения.

Поступила
30.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Burgess, R. Wheeler, J. Chem. Soc., 105, 2596, 1914.
2. Б. В. Вымороков, Канд. диссерт., ЛГУ, Л., 1953.
3. M. Zabetacis, G. Jones, Scott, Industr. a. Engng Chem., 43, № 9, 1951.
4. K. Gibbons, S. Barnett, M. Gerstein, Industr. a. Engng Chem., 46, № 10, 1954.
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
6. E. Prosen, F. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 34, 263, 1951.
7. F. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards, 13, 21, 1934.
8. J. Fenn, H. Calcote, Forth Symposium on Combustion, Baltomore, 1954.
9. P. Walker, Wriht, J. Amer. Chem. Soc., 75, 750, 1953.
10. A. White, J. Chem. Soc., 121, 1688, 1922; 127, 672, 1935.

11. J. Fenn, Industr. a. Engng Chem., 43, 2865, 1951.
12. М Дементьева, Анализ углеводородных газов, Гостоптехиздат, 1953.
13. P. Sabatier, A. Milhe, Compt. rendus 154, 176, 1912.
14. М. Г. Годжелло, З. В. Коршак, Информ. сб. ЦНИИПО, Изд-во МК РСФСР, 1955.
15. Д. Стелл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, 1949
16. T. Jordan, Vapor pressure of organic compounds, N. Y., 1954.
17. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 29, 938, 1132, 1955.
18. М. Х. Карапетьянц, Ж. физ. химии, 27, 934, 1953.

---

## THE DEPENDENCE OF THE LOWER CONCENTRATION LIMITS OF INFLAMMATION OF GAS — AIR MIXTURES UPON THE MOLECULAR STRUCTURE OF THE COMBUSTIBLE COMPONENT

***N. V. Solov'ev* and *A. N. Baratov* (*Moscow*)**

Summary

A quantitative expression correlating the lower inflammation limits of gas/vapor — air mixtures and the carbon atom content of the inflammable molecule has been propose within the limits of the homologous series of organic molecules on the basis of Seme nov's heat explosion theory. The wide applicability of the expression has been demonstra ted with the aid of the comparative methods of calculating properties of substances sys tematized by M. Karapet'yants.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

## XI. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛОВ И УРАВНЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ ДИИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

*Е. П. Бабин, В. Г. Плюснин, М. И. Насакина и Н. М. Родигин*

Ранее сообщалось [1], что алкилирование бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия является обратимо-последовательной реакцией, причем обратимыми являются первая, вторая и четвертая ступени реакции.

Обратимость первой ступени была подтверждена в статье авторов [2], где было показано, что при алкилировании моноизопропилбензола пропиленом при 60° в присутствии хлористого алюминия образуется в значительных количествах бензол как продукт дезалкилирования моноизопропилбензола. Для исследованной реакции были подобраны соотношения констант скоростей прямой и обратной реакций, и показано, что найденные соотношения соответствуют соотношениям констант скоростей реакции алкилирования бензола пропиленом.

Представляло интерес выяснить, каково будет поведение диизопропилбензола при алкилировании пропиленом в аналогичных условиях, т. е. при 60° и соотношении хлористого алюминия к диизопропилбензолу: 0,03 моля катализатора на моль алкилбензола.

Для проведения опытов по алкилированию была использована диизопропилбензольная фракция, полученная при алкилировании с хлористым алюминием. Указанная фракция, выкипающая в интервале температур 198—212°, содержит до 70% *м*-изомера и до 30% *п*-изомера [3] и имеет следующие физико-химические константы: $d_4^{20}$ 0,8505, $n_D^{20}$ 1,4898; *о*-изомера диизопропилбензольная фракция не имеет.

### Экспериментальная часть

Алкилирование диизопропилбензола проводилось при 60° в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, шнековой мешалкой и барботером для подачи пропилена. Скорость вращения мешалки колебалась в пределах 2000—2500 *об/мин*. Хлористого алюминия было использовано 0,03 моля на моль диизопропилбензола.

Скорость подачи 98% пропилена была в среднем — 150 *л/час* на 1 *кг* алкилбензола и практически равна скорости конверсии пропилена реакционной массой.

Полученные продукты алкилирования промывались совместно с катализаторным слоем ледяной водой, разбавленной соляной кислотой, щелочью и водой до нейтральной реакции. После высушивания над хлористым кальцием катализаты подвергались разгонке на ректификационной колонке, погоно-разделительная способность которой равна 30 теоретическим тарелкам.

Результаты разгонки (в вес. %) приведены в табл. 1.

## Обсуждение результатов

Как видно из данных табл. 1, алкилирование диизопропилбензола пропиленом является обратимо-последовательной реакцией, так как при алкилировании при малых молярных соотношениях образуется моноизопропилбензол как продукт дезалкилирования диизопропилбензола. Таким образом, для алкилирования диизопропилбензола можно написать схему реакции:

Таблица 1

Состав катализатов (в вес. %)

| $n'$ | $n$ | $p_1$ | $p_2$ | $p_3$ | $p_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,098 | 2,098 | 6,6 | 61,5 | 11,0 | |
| 0,195 | 2,195 | 5,5 | 58,0 | 26,3 | |
| 0,611 | 2,611 | 1,7 | 31,0 | 54,8 | |
| 0,886 | 2,886 | — | 12,3 | 76,8 | |
| 0,967 | 2,967 | 1,0 | 7,5 | 85,6 | 7,0 |
| 1,112 | 3,112 | 0,2 | 2,0 | 82,1 | 12,8 |
| 1,389 | 3,389 | — | 0,6 | 62,1 | 35,8 |
| 1,450 | 3,450 | 0,3 | 0,4 | 56,0 | 41,2 |
| 1,482 | 3,482 | — | 0,2 | 60,1 | 34,9 |

Примечание. $n$ — отношение пропилен—бензол; $n'$ — отношение пропилен—диизопропилбензол; $p_i$ — весовой процент моно-, ди-, три- и тетраизопропилбензолов, полученных при разгонке катализатов.

$$C_1 \underset{\beta_2}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C_2 \xrightarrow{k_3} C_3 \xrightarrow{k'_4} C_4. \qquad (1)$$

Указанная схема опирается на опытные данные, хотя она фактически должна протекать по схеме [1]:

$$C_0 \rightleftarrows C_1 \rightleftarrows C_2 \rightarrow C_3 \rightleftarrows C_4. \qquad (2)$$

Первая ступень реакции дезалкилирования до бензола не наблюдается при алкилировании диизопропилбензола пропиленом. Обратимость второй ступени подтверждена опытными данными (табл. 1). Обратимость четвертой ступени показана в [1].

В схеме обратимо-последовательной реакции (1) константы $k_2$ и $k_3$ относятся к прямой реакции алкилирования. Константа $k'_4$ является обобщен-

Таблица 2

Характеристика фракций алкилбензолов

| Фракции | $t$, °C | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | Йодное число | Точка плавления | Содержание, %: изопропилбензол | диизопропилбензол: 1,3-изомер | диизопропилбензол: 1,4-изомер | 1, 3, 5-триизопропилбензол |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Моноизопропилбензол | 148—152 | 0,8624 | 1,4915 | 0,0 | — | 100 | — | — | — |
| Диизопропилбензол | 198—212 | 0,8510 | 1,4890 | 0,0 | — | — | 64 | 36 | — |
| Триизопропилбензол | 223—225 | 0,8551 | 1,4888 | 0,0 | — | — | — | — | 100 |
| Тетраизопропилбензол | 250—255 | — | — | 0,0 | 117—118° | — | — | — | — |

ной константой скорости прямой и обратимой реакции. Обратная реакция дезалкилирования диизопропилбензола имеет константу скорости $\beta_2$.

Для подбора соотношения констант скоростей обратимо-последовательной реакции были использованы кинетические уравнения, приведенные в [4]. В результате подбора постоянных $a_i$ и $\beta_2$ [4] были найдены следующие соотношения констант: $\beta_2 : k_2 : k_3 : k'_4$ как 0,14 : 1 : 0,029 : 0,0013 при $g_2 = 1{,}1435$ и $g_1 = 0{,}025$.

На основании найденного соотношения констант скоростей прямых и обратной реакции были вычислены уравнения состава системы, имеющие вид:

$$\begin{aligned} c_1 &= 14{,}0\,(0{,}894\, e^{-0{,}025kt} - 0{,}894\, e^{-1{,}1435kt}), \\ c_2 &= 87{,}13\, e^{-0{,}025kt} - 12{,}82\, e^{-1{,}1435kt}, \\ c_3 &= 2{,}9\,(36{,}89\, e^{-0{,}0013kt} - 36{,}78\, e^{-0{,}025kt} + 0{,}112\, e^{-1{,}1435kt}), \end{aligned} \qquad (3)$$

$$c_4 = 100 - \sum_{c_1}^{c_3} c_i.$$

На основании уравнений (3), используя равенство

$$n = \frac{1c_1 + 2c_2 + 3c_3 + 4c_4}{100}, \qquad (4)$$

была найдена зависимость $n$ от $kt$, причем вычисленные значения $n$ больше опытных $n'$ на две единицы.

Указанная разность в значениях $n$ отражает наличие обратимо-последовательной реакции и указывает, что исходным алкилбензолом для алкилирования был взят диизопропилбензол, образующийся в максимальном количестве при значениях $n$, близких к двум (числу алкильных групп в алкилбензоле).

Зависимость $n$ от $kt$ выражается уравнением:

$$n = 4 - 1{,}069 e^{-0{,}0013kt} - 1{,}051 e^{-0{,}025kt} - 0{,}122 e^{-1{,}1435kt}. \qquad (5)$$

Численная зависимость $n$ от $kt$, вычисленная по уравнениям (4) и (5), приведена в табл. 3.

Таблица 3

**Зависимость $n$ от $kt$**

| $n$ | 2,133 | 2,328 | 2,700 | 2,896 | 3,095 | 3,168 | 3,280 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $kt$ | 10 | 20 | 50 | 80 | 150 | 200 | 300 |

Состав системы, вычисленный по уравнениям (3), практически соответствует составам, полученным при различных молярных соотношениях пропилен—диизопропилбензол, что видно на кривой состава (рисунок).

Сравнивая соотношения скоростных постоянных для систем бензол — пропилен, моноизопропилбензол — пропилен [2] и диизопропилбензол — пропилен, можно установить следующие зависимости между константами скорости образования изопропилбензолов.

| Бензол | Изопропилбензол | Диизопропилбензол |
|---|---|---|
| 1) $k'_1 = k'$. | 5) $\beta_1 = 0{,}38k$; | 10) $\beta_2 = 0{,}14k_2$; |
| 2) $k'_2 = 0{,}58k'$; | 6) $k_1 = k$; | 11) $k'_2 = k_2$; |
| 3) $k_3^2 = 0{,}24k'$; | 7) $k'_2 = 0{,}20k$; | 12) $k_3 = 0{,}029k_2$; |
| 4) $k'_4 = 0{,}015k'$; | 8) $k_3 = 0{,}065k$; | 13) $k'_4 = 0{,}0013k_2$. |
| | 9) $k'_4 = 0{,}003k$; | |

(6)

Здесь $k'_1$, $k'_2$ и $k'_4$ представляют собой обобщенные константы скорости прямой и обратной реакции, в отличие от константы $k_3$, которая является константой только прямой реакции.

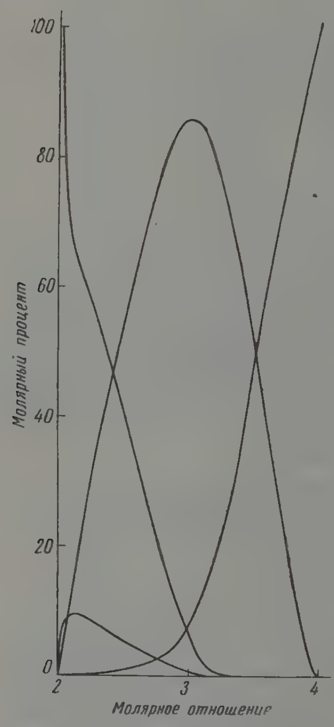
Из зависимостей 2), 7) и 3), 12) формулы (6)

$$\left.\begin{array}{l} 14)\ k = 2{,}9k'; \\ 15)\ k_2 = 8{,}27k'. \end{array}\right\} \quad (7)$$

Заменяя в соотношениях, полученных при алкилировании изопропилбензола и диизопропилбензола $k$ и $k_2$ на их значения, выраженные через $k'$ 14) и 15) формулы (7), получаем:

по изопропилбензолу по диизопропилбензолу

$$\left.\begin{array}{ll} \beta_1 = 1{,}1k'; & \beta_2 = 1{,}65k'; \\ k = 2{,}9k'; & k_2 = 8{,}27k'; \\ k'_2 = 0{,}58k'; & k_3 = 0{,}24k'; \\ k_3 = 0{,}20k'; & \\ k'_4 = 0{,}0087k'; & k'_4 = 0{,}0108k'. \end{array}\right\} \quad (8)$$




Зависимость молярного состава продуктов алкилирования диизопропилбензола пропиленом от молярного соотношения

Если во всех трех случаях соотношения констант скорости были установлены правильно, то они, будучи выражены через одну и ту же величину $k'$, должны были бы дать одинаковые величины во всех трех случаях или близкие между собой, за исключением $k'_4$, установленному при алкилировании изопропилбензола. Следует иметь в виду, что эти расхождения не могут сильно изменить состав системы изопропилбензолов, выраженный уравнениями (5), (2), (3) в силу того, что константа скорости $k'_4$ очень мала по сравнению с $k'$ и к тому же появляется в уравнениях состава только при определении триизопропилбензолов.

Проверка правильности найденных соотношений констант может быть произведена вычислением состава системы при значениях $n$, когда из системы исчезает моноизопропилбензол по уравнениям состава бензол —пропилен [5], моноизопропилбензол — пропилен [2], и по уравнениям (3).

Данные, вычисленные по различным уравнениям, приведенные в табл. 4, указывают на близкий состав систем, что свидетельствует о том, что соотношения констант для систем бензол—пропилен, моноизопропилбензол—пропилен и диизопропилбензол—пропилен подобраны правильно и что для расчета состава системы с успехом могут использоваться уравнения системы бензол—пропилен [5], либо уравнения системы моноизопропилбензол—пропилен [2] при значениях $n > 3$, когда из системы исчезает моноизопропилбензол.

Учитывая близость найденных соотношений констант для трех исследованных систем, можно найти их средние значения, полученные после уточнения по системе, полученной при алкилировании диизопропилбензола для схемы реакции:

$$c_0 \xrightarrow{k'_1} c_1 \xrightarrow{k'_2} c_2 \xrightarrow{k_3} c_3 \xrightarrow{k'_4} c_4. \quad (9)$$

Найденные соотношения констант $k'_1 : k'_2 : k_3 : k'_4$ будут равны : 0,58 : 0,24 : 0,011.

Уравнения состава при этих соотношениях имеют вид:

$$
\begin{aligned}
c_0 &= 100e^{-kt};\\
c_1 &= 100\,(2,381e^{-0,58kt} - 2,381e^{-kt});\\
c_2 &= 100\,(2,224e^{-0,24kt} - 4,062e^{-0,58kt} + 1,817e^{-kt});\\
c_3 &= 100(1,080e^{-0,011kt} - 2,352e^{-0,24kt} + 1,713e^{-0,58kt} - 0,441e^{-kt});\\
c_4 &= 100\,(1 - 1,080e^{-0,011kt} + 0,108e^{-0,24kt} - 0,032e^{-0,58k'} + 0,005e^{-kt});
\end{aligned}
\quad (10)
$$

$$\sum_{c_0}^{c_4'} c_i = 100.$$

Соотношения между константами скорости только прямой реакции бразования изопропилбензолов можно вывести из уравнений (6) по раенствам 8) и 12). Из этих равенств вытекает, что

$$k_1 : k_2 : k_3, \text{ как } 1 : 2,24 : 0,065. \quad (11)$$

Данное соотношение указывает, что реакционная способность изопроилбензола в реакции алкилирования в 2,24 раза больше реакционной

Таблица 4

**Молярный состав системы**

| $n$ | $p_3$ | $p_4$ | Вычислено по уравнениям: |
|---|---|---|---|
| 3,20 | 80,41 | 19,59 | [5] |
| | 77,13 | 22,60 | [2] |
| | 81,47 | 17,56 | (3) |
| 3,28 | 71,86 | 28,09 | [5] |
| | 72,83 | 27,17 | [2] |
| | 70,70 | 29,13 | (3) |

юсобности бензола. Реакционная способность диизопропилбензола очень ала по сравнению с реакционной способностью бензола. Высокий выход иизопропилбензола при $n$ около трех обусловлен легким дезалкилированием моно- и диизопропилбензолов [1].

## Выводы

1. Показано, что алкилирование диизопропилбензола пропиленом при ° в присутствии хлористого алюминия является обратимо-последовательной реакцией, так как в процессе алкилирования при малых значениях олярного отношения пропиленалкилбензол образуется моноизопропилбензол.

2. Найдены соотношения констант скоростей обратимо-последовательй реакции, равные 0,14 : 1 : 0,029 : 0,0013.

3. Показано, что уравнения состава систем бензол — пропилен и моизопропилбензол — пропилен могут использоваться для вычисления стемы алкилирования диизопропилбензола пропиленом при исчезновеи из состава катализаторов моноизопропилбензола.

4. Показано, что найденные соотношения скоростных постоянных для следованных систем близки между собой. Дано среднее уточненное соошение между константами скорости образования изопропилбензолов

Академия наук СССР
Уральский филиал
Институт химии

Поступила
24.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Плюснин, Е. П. Бабин, Ж. физ. химии, 34, 78, 1960.
2. Е. П. Бабин, В. Г. Плюснин, М. И. Насакина, Н. М. Родигин, Ж. физ. химии, 34, 1389, 1960.
3. В. Г. Плюснин, И. А. Алексеева и Е. П. Бабин, Ж. физ. химии, 34, 726, 1960.
4. Н. М. Родигин, В. Г. Плюснин, Е. П. Бабин, Ж. физ. химии, 34, 966, 1960.
5. В. Г. Плюснин, Е. П. Бабин, М. И. Насакина, Н. М. Родигин, Ж. физ. химии, 34, 267, 1960.

## CORRELATIONS IN THE SUBSTITUTION OF BENZENE HYDROGEN BY ALKYL GROUPS

### XI. RATIO OF RATE CONSTANTS OF FORMATION OF ISOPROPYLBENZENES AND THE EQUATION FOR COMPOSITION OF PRODUCTS OF ALKYLATION OF DIISOPROPYLBENZENE IN THE PRESENCE OF ALUMINUM CHLORIDE

*E. P. Babin, V. G. Plusnin M. I. Nasakina* and *N. M. Rodygin (Sverdlovsk)*

Summary

The alkylation of diisopropylbenzene by propylene at 60° in the presence of aluminum chloride has been shown to be a reversibly consecutive reaction since when the process takes place at low molar ratios of propylene-alkylbenzene monoisopropylbenzene is formed. The rate constant ratios of the reversibly consecutive reaction have been found equal to 0.14 : 1 : 0.029 : 0.0013.

It has been shown that the constitution equations for the system benzene—propylene and monoisopropylbenzene—propylene may be utilized for calculating the system obtained on alkylating diisopropylbenzene by propylene when monoisopropylbenzene disappears from among the catalysts.

The rate constant ratios for the systems have been found to be close in value. A mean corrected ratio for the rate constants of formation of isopropylbenzenes has been given.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

## VI. КРИТИЧЕСКИЕ КОНЕЧНЫЕ ТОЧКИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

*А. В. Сторонкин и А. И. Русанов*

Критическими конечными точками называются конечные точки кривых рехфазного равновесия, где становятся тождественными две из трех со-уществующих фаз [1]. В критической конечной точке осуществляется онвариантное равновесие критической и некритической фаз. Задача ис-ледования кривых трехфазного равновесия в критических конечных точ-ах, впервые сформулированная Ван-дер-Ваальсом, до сих пор находила ебе применение в теории бинарных систем [1, 2]. В настоящей работе сследуются критические конечные точки тройных систем.

Тройная трехфазная система обладает двумя степенями свободы, и оэтому ее состояние равновесия может быть изображено поверхностью. равнение этой поверхности переходит в уравнение кривой в том случае, сли наложено условие постоянства одного из параметров состояния или акое-либо другое условие, дающее связь между параметрами состояния. а поверхности трехфазного равновесия расположено бесчисленное мно-ество таких кривых трехфазного равновесия. Для некоторых из этих ривых может быть поставлена задача исследования их поведения в ок-естности критической конечной точки, где становятся тождественными ве из трех сосуществующих фаз. С такой задачей часто приходится стал-иваться при экспериментальном изучении тройных трехфазных систем. собый интерес представляют изотермические и изобарические кривые рехфазного равновесия.

Критическая конечная точка изобарической ривой трехфазного равновесия в тройной си-теме. Уравнения проекций изобарической кривой трехфазного рав-овесия в переменных второй фазы имеют следующий вид [3]:

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(2)}}\right)_{\text{сосущ. } P} = \frac{\begin{vmatrix} x_1^{(1)} - x_1^{(2)}, & x_2^{(1)} - x_2^{(2)} \\ x_1^{(3)} - x_1^{(2)}, & x_2^{(3)} - x_2^{(2)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varphi_2^{(21)}, & \eta_{21} \\ \varphi_2^{(23)}, & \eta_{23} \end{vmatrix}} U_2^{(2)}, \tag{1}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_2^{(2)}}\right)_{\text{сосущ. } P} = -\frac{\begin{vmatrix} x_1^{(1)} - x_1^{(2)}, & x_2^{(1)} - x_2^{(2)} \\ x_1^{(3)} - x_1^{(2)}, & x_2^{(3)} - x_2^{(2)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varphi_1^{(21)}, & \eta_{21} \\ \varphi_1^{(23)}, & \eta_{23} \end{vmatrix}} U_2^{(2)}, \tag{2}$$

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)_{\text{сосущ. } P} = -\frac{\begin{vmatrix} \varphi_1^{(21)}, & \eta_{21} \\ \varphi_1^{(23)}, & \eta_{23} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \varphi_2^{(21)}, & \eta_{21} \\ \varphi_2^{(23)}, & \eta_{23} \end{vmatrix}}, \tag{3}$$

где

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_1^{(21)} &\equiv \zeta_{11}^{(2)}(x_1^{(1)} - x_1^{(2)}) + \zeta_{12}^{(2)}(x_2^{(1)} - x_2^{(2)}),\\
\varphi_1^{(23)} &\equiv \zeta_{11}^{(2)}(x_1^{(3)} - x_1^{(2)}) + \zeta_{12}^{(2)}(x_2^{(3)} - x_2^{(2)}),\\
\varphi_2^{(21)} &\equiv \zeta_{(12)}^{(2)}(x_1^{(1)} - x_1^{(2)}) + \zeta_{22}^{(2)}(x_2^{(1)} - x_2^{(2)}),\\
\varphi_2^{(23)} &\equiv \zeta_{12}^{(2)}(x_1^{(3)} - x_1^{(2)}) + \zeta_{22}^{(2)}(x_2^{(3)} - x_2^{(2)}),
\end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

$$\eta_{21} \equiv \eta^{(1)} - \eta^{(2)} - \sum_{i=1}^{2}(x_i^{(1)} - x_i^{(2)})\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)^{(2)},$$

$$\eta_{23} \equiv \eta^{(3)} - \eta^{(2)} - \sum_{i=1}^{2}(x_i^{(3)} - x_i^{(2)})\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)^{(2)}; \qquad (5)$$

$$U_2^{(2)} \equiv \zeta_{11}^{(2)}\zeta_{22}^{(2)} - [\zeta_{12}^{(2)}]^2, \qquad (6)$$

$\zeta$ — молярный термодинамический потенциал Гиббса, $\zeta_{ik} = (\partial^2\zeta/\partial x_i \partial x_k)_{P,T}$, $x_i$ — молярная доля $i$-го компонента, $\eta$ — молярная энтропия, $P$ — давление, $T$ — температура; верхние индексы указывают номера сосуществующих фаз.

Приступая к исследованию критической конечной точки, попытаемся прежде всего ответить на вопрос: каков ход трехфазной кривой в критической конечной точке в переменных одной из фаз, становящихся тождественными. Для того чтобы воспользоваться при этом формулами (1)—(3), предположим, что в критической конечной точке становятся тождественными вторая и какая-либо из оставшихся фаз, например третья. В этом случае, очевидно, выполняются равенства

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(2)}}\right)_{\text{сосущ. } P}^{(\text{к},\,1)} = \left(\frac{dT}{dx_1^{(3)}}\right)_{\text{сосущ. } P}^{(\text{к},\,1)} = \left(\frac{dT}{dx_2^{(2)}}\right)_{\text{сосущ. } P}^{(\text{к},\,1)} = \left(\frac{dT}{dx_2^{(3)}}\right)_{\text{сосущ. } P}^{(\text{к},\,1)} = 0, \qquad (7)$$

где индекс (к, 1) показывает, что производные берутся в критической конечной точке, где сосуществуют критическая и первая фазы. Остается найти выражение для производной $(dx_2 / dx_1)_{\text{сосущ. } P}^{(\text{к},\,1)}$, которая равна предельному значению производных $(dx_2^{(2)} / dx_1^{(2)})_{\text{сосущ. } P}$ и $(dx_2^{(3)} / dx_1^{(3)})_{\text{сосущ. } P}$ в критической конечной точке.

В случае отождествления второй и третьей фаз величины $\eta_{23}$, $\varphi_1^{(23)}$ и $\varphi_2^{(23)}$ равны нулю, и правая часть выражения (3) становится неопределенной. Для того чтобы раскрыть неопределенность, разделим числитель и знаменатель правой части (3) на $x_1^{(3)} - x_1^{(2)}$ и перейдем к пределу в критической конечной точке. Используя (4) и (5), мы придем к соотношениям

$$\lim_{x_1^{(3)} \to x_1^{(2)}} \frac{x_2^{(3)} - x_2^{(2)}}{x_1^{(3)} - x_1^{(2)}} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{сосущ. } P}^{(\text{к},\,1)},$$

$$\lim_{x_1^{(3)} \to x_1^{(2)}} \frac{\varphi_1^{(23)}}{x_1^{(3)} - x_1^{(2)}} = \zeta_{11}^{(\text{к})} + \zeta_{12}^{(\text{к})}\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{сосущ. } P}^{(\text{к},\,1)},$$

$$\lim_{x_1^{(3)} \to x_1^{(2)}} \frac{\varphi_2^{(23)}}{x_1^{(3)} - x_1^{(2)}} = \zeta_{12}^{(\text{к})} + \zeta_{22}^{(\text{к})}\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{сосущ. } P}^{(\text{к},\,1)},$$

$$\lim_{x_1^{(3)} \to x_1^{(2)}} \frac{\eta_{23}}{x_1^{(3)} - x_{12}^{(2)}} = 0.$$

С учетом всех преобразований уравнение (3) примет в критической конечной точке следующий вид:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к},\ 1)}_{\text{сосущ.}\ P} = -\frac{\zeta_{11}^{(\text{к})} + \zeta_{12}^{(\text{к})}\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к},\ 1)}_{\text{сосущ.}\ P}}{\zeta_{12}^{(\text{к})} + \zeta_{22}^{(\text{к})}\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к},\ 1)}_{\text{сосущ.}\ P}}. \tag{8}$$

Индекс (к) при частных производных термодинамического потенциала показывает, что эти производные относятся к критической фазе. Поэтому определитель $U_2^{(\text{к})}$, составленный из этих производных согласно (6), равен нулю. Это позволяет записать уравнение (8) следующим образом:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к},\ 1)}_{\text{сосущ.}\ P} = -\frac{\zeta_{11}^{(\text{к})}}{\zeta_{12}^{(\text{к})}} = -\frac{\zeta_{12}^{(\text{к})}}{\zeta_{22}^{(\text{к})}}. \tag{9}$$

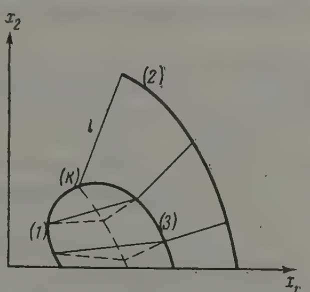
Полученное уравнение (9) совпадает с уравнением изотермо-изобары сосуществования двух фаз в критической точке [4]. Таким образом, в критической конечной точке изобарической кривой трехфазного равновесия должно выполняться условие

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к},\ 1)}_{\text{сосущ.}\ P} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ.}\ P,\ T}, \tag{10}$$

которое означает касание изотермо-изобарической кривой двухфазного равновесия и проекции изобарической кривой трехфазного равновесия на плоскость $x_1 - x_2$ в критической конечной точке.

Соотношения (7) и (9) полностью характеризуют ход кривой трехфазного равновесия в критической конечной точке в переменных одной из фаз, становящихся тождественными в этой точке.

Перейдем теперь к рассмотрению трехфазной кривой в переменных той фазы, которая не приходит к критическому состоянию в критической конечной точке. Для того, чтобы воспользоваться вновь уравнениями (1)—(3), нам необходимо теперь предположить, что в критической конечной точке становятся тождественными первая и третья фазы, а вторая фаза сосуществует с критической (рисунок).




Критическая конечная точка на концентрационной диаграмме трехфазного равновесия в тройной системе

Анализ уравнений (1) — (3) мы начнем с уравнения (3). Легко заметить, что при указанном предположении правая часть (3) снова становится неопределенной. Раскроем эту неопределенность. Применив обозначения

$$\left.\begin{aligned}
&\Delta x_1 \equiv x_1^{(3)} - x_1^{(1)},\\
&\Delta x_2 \equiv x_2^{(3)} - x_2^{(1)},\\
&\Delta\eta \equiv \eta_{23} - \eta_{21} = \eta^{(3)} - \eta^{(1)} - \sum_{i=1}^{2}\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)^{(2)}\Delta x_i,\\
&\Delta\varphi_1 \equiv \varphi_1^{(23)} - \varphi_1^{(21)} = \zeta_{11}^{(2)}\Delta x_1 + \zeta_{12}^{(2)}\Delta x_2,\\
&\Delta\varphi_2 \equiv \varphi_2^{(23)} - \varphi_2^{(21)} = \zeta_{12}^{(2)}\Delta x_1 + \zeta_{22}^{(2)}\Delta x_2,
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

уравнение (3) можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)_{\text{сосущ.}\ P} = -\frac{\varphi_1^{(21)}\Delta\eta - \eta_{21}\Delta\varphi_1}{\varphi_2^{(21)}\Delta\eta - \eta_{21}\Delta\varphi_2}. \tag{12}$$

Числитель и знаменатель правой части (12) разделим на $\Delta x_1$ и перейдем к пределу в критической конечной точке. Величину производной $(dx_2 / dx_1)^{(\text{к},\ 2)}_{\text{сосущ.}\ P}$, определяемую равенством (9), будем обозначать для краткости буквой $k$. Предельный переход приводит к следующим соотношениям:

$$\left.\begin{aligned}
&\lim_{\Delta x_1\to 0}\frac{\Delta\eta}{\Delta x_1} = \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(2)} + k\left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_2}\right)^{(2)}\right],\\
&\lim_{\Delta x_1\to 0}\frac{\Delta\varphi_1}{\Delta x_1} = \zeta_{11}^{(2)} + k\zeta_{12}^{(2)},\\
&\lim_{\Delta x_1\to 0}\frac{\Delta\varphi_2}{\Delta x_1} = \zeta_{12}^{(2)} + k\zeta_{22}^{(2)}.
\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Для того чтобы вскрыть физический смысл первого из выражений (13), воспользуемся очевидными соотношениями:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)^{(2)} &= \frac{L_1^{(2\text{к})} - L_3^{(2\text{к})}}{T},\\
\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_2}\right)^{(2)} &= \frac{L_2^{(2\text{к})} - L_3^{(2\text{к})}}{T},
\end{aligned} \tag{14}$$

где $L_i^{(2\text{к})}$ — парциальная молярная теплота перехода $i$-го компонента из второй в критическую фазу. С учетом (13) и (14) уравнение (12) примет в критической конечной точке следующий вид:

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)^{(\text{к},\ 2)}_{\text{сосущ.}\ P} = -\frac{\varphi_1^{(2\text{к})}\left[L_1^{(2\text{к})} - L_3^{(2\text{к})} + k\left(L_2^{(2\text{к})} - L_3^{(2\text{к})}\right)\right] - Q_{2\text{к}}\left[\zeta_{11}^{(2)} + k\zeta_{12}^{(2)}\right]}{\varphi_2^{(2\text{к})}\left[L_1^{(2\text{к})} - L_3^{(2\text{к})} + k\left(L_2^{(2\text{к})} - L_3^{(2\text{к})}\right)\right] - Q_{2\text{к}}\left[\zeta_{12}^{(2)} + k\zeta_{22}^{(2)}\right]}, \tag{15}$$

где $Q_{2\text{к}} = T\eta_{2\text{к}}$, а величины $\varphi_1^{(2\text{к})}$, $\varphi_2^{(2\text{к})}$ и $\eta_{2\text{к}}$ определяются формулами (4) и (5), если индексы первой и третьей фаз заменить символом критической фазы.

Уравнение (15) характеризует ход изобарической кривой трехфазного равновесия в критической конечной точке в переменных состава той фазы, которая, будучи сама далека от критического состояния, сосуществует с критической фазой (рисунок). Если рассматривается равновесие жидкость — жидкость — пар, и критические явления имеют место в системе жидкость — жидкость, уравнение (15) характеризует ход кривой состава пара в критической конечной точке. В этом случае $L_i^{(2\text{к})}$ — парциальная молярная теплота конденсации $i$-го компонента, а $Q_{2\text{к}}$ — дифференциальная молярная теплота конденсации.

Рассмотрим случай, когда составы второй и критической фаз одинаковы. При этом условии величины $\varphi_1^{(2\text{к})}$ и $\varphi_2^{(2\text{к})}$ становятся равными нулю, и уравнение (15) принимает следующий вид:

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)^{(\text{к},\ 2)}_{\text{сосущ.}\ P} = -\frac{\zeta_{11}^{(2)} + k\zeta_{12}^{(2)}}{\zeta_{12}^{(2)} + k\zeta_{22}^{(2)}}. \tag{16}$$

Если мы предположим, что левая часть (16) равна $k$, мы получим для $k$ уравнение, имеющее вещественное решение только для фаз, находящихся на границе устойчивости, например, для критических фаз. Поэтому, если

вторая фаза далека от критического состояния, обязательно должно выполняться условие

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)^{(\text{к},\ 2)}_{\text{сосущ.}\ P} \neq \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к},\ 2)}_{\text{сосущ.}\ P} \quad \text{при} \quad \begin{cases} x_1^{(2)} = x_1^{(\text{к})}, \\ x_2^{(2)} = x_2^{(\text{к})}. \end{cases}$$

Следовательно, на изобарической концентрационной диаграмме трехфазного равновесия тройной системы кривая той фазы, которая сосуществует с критической фазой в критической конечной точке, может только пересекать, но не может касаться кривых фаз, становящихся тождественными в критической конечной точке (пунктирная кривая на рисунке).

Рассмотрим теперь случай, когда предельная нода, соединяющая на диаграмме составов фигуративные точки критической и некритической фаз (нода $l$ на рисунке), является касательной к кривой сосуществования фаз, становящихся тождественными. Аналитически это условие можно выразить следующим образом:

$$\frac{x_2^{(\text{к})} - x_2^{(2)}}{x_1^{\text{к}} - x_1^{(2)}} = k \tag{17}$$

В этом случае выполняются соотношения

$$\varphi_1^{(2\text{к})} = (x_1^{(\text{к})} - x_1^{(2)})\,(\zeta_{11}^{(2)} + k\zeta_{12}^{(2)}),$$

$$\varphi_{(2)}^{(2\text{к})} = (x_1^{(\text{к})} - x_1^{(2)})\,(\zeta_{12}^{(2)} + k\zeta_{22}^{(2)}),$$

и уравнение (15) снова переходит в (16). Таким образом, условие равенства составов и условие (17) привели нас к одному и тому же следствию. Для того чтобы выяснить причину этого явления, необходимо обратиться к анализу уравнений (1) и (2).

Выражения, стоящие в правой части (1) и (2), становятся неопределенными в критической конечной точке, где отождествляются первая и третья фазы. Чтобы раскрыть неопределенность, мы воспользуемся обозначениями (11) и, поделив числитель и знаменатель правой части (1) и (2) на $\Delta x_1$, перейдем к пределу в критической конечной точке. С помощью (13) и (14) можно записать полученные уравнения в следующем виде:

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(2)}}\right)^{(\text{к},\ 2)}_{\text{сосущ.}\ P} = \frac{T\,[k\,(x_1^{(\text{к})} - x_1^{(2)}) - (x_2^{(\text{к})} - x_2^{(2)})]\,U_2^{(2)}}{\varphi_2^{(2\text{к})}\,[L_1^{(2\text{к})} - L_3^{(2\text{к})} + k\,(L_2^{(2\text{к})} - L_3^{(2\text{к})})] - Q_{2\text{к}}\,[\zeta_{12}^{(2)} + k\zeta_{22}^{(2)}]}, \tag{18}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_2^{(2)}}\right)^{(\text{к},\ 2)}_{\text{сосущ.}\ P} = -\frac{T\,[k\,(x_1^{(\text{к})} - x_1^{(2)}) - (x_2^{(\text{к})} - x_2^{(2)})]\cdot U_2^{(2)}}{\varphi_1^{(2\text{к})}\,[L_1^{(2\text{к})} - L_3^{(2\text{к})} + k\,(L_2^{(2\text{к})} - L_3^{(2\text{к})})] - Q_{2\text{к}}\,[\zeta_{11}^{(2)} + k\zeta_{12}^{(2)}]}. \tag{19}$$

Уравнения (18) и (19) характеризуют зависимость температуры техфазного равновесия от состава той фазы, которая сосуществует с критической, в критической конечной точке. Из (18) и (19) следует, что, в отличие от бинарных систем [2], в тройных системах возможен экстремум температуры на рассматриваемой кривой трехфазного равновесия в критической конечной точке. Равенство нулю правой части (18) и (19) осуществляется в двух случаях: 1) когда составы критической и некритической фаз в критической конечной точке одинаковы, 2) когда выполняется условие (17). В обоих случаях знаменатель правой части (18) и (19) отличен от нуля.

Условие экстремума температуры в критической конечной точке:

$$k\,(x_1^{(\text{к})} - x_1^{(2)}) - (x_2^{(\text{к})} - x_2^{(2)}) = 0, \tag{20}$$

является предельной формой закона Гиббса об экстремумах давления и температуры в многофазных системах для того случая, когда две из трех

сосуществующих фаз тройной системы становятся тождественными. Согласно закону Гиббса, в многофазной системе, обладающей экстремумом температуры и давления, одна из фаз может быть получена из остальных путем смешения в определенных пропорциях. В случае трехкомпонентной трехфазной системы это означает, что сосуществующие фазы имеют одинаковый состав, или же их фигуративные точки на концентрационной диаграмме расположены на одной прямой. Последнее условие и переходит в (17), когда две из трех сосуществующих фаз становятся тождественными.

Критическая конечная точка изотермической кривой трехфазного равновесия в тройной системе. Уравнения проекций изотермической кривой трехфазного равновесия в переменных второй фазы можно получить из (1)—(3), если заменить температуру давлением, энтропию — объемом и изменить знаки правых частей (1) и (2). Совершенно аналогично, как и при рассмотрении изобарической трехфазной кривой, можно получить соотношения

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)^{(\text{к},\,1)}_{\text{сосущ. } T} = \left(\frac{dP}{dx_2}\right)^{(\text{к},\,1)}_{\text{сосущ. } T} = 0, \tag{21}$$

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к},\,1)}_{\text{сосущ. } T} = -\frac{\zeta_{11}^{(\text{к})}}{\zeta_{12}^{(\text{к})}} = -\frac{\zeta_{12}^{(\text{к})}}{\zeta_{22}^{(\text{к})}}, \tag{22}$$

которые характеризуют ход изотермической трехфазной кривой в критической конечной точке в переменных одной из фаз, становящихся тождественными. Из (22) следует, что изотермическая кривая трехфазного равновесия на концентрационной диаграмме в переменных одной из фаз, становящихся тождественными в критической конечной точке, касается в критической точке изотермо-изобарической кривой двухфазного равновесия. Условие (10) мы можем теперь расширить и записать следующим образом:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к},\,1)}_{\text{сосущ. } P} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к},\,1)}_{\text{сосущ. } T} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{\text{сосущ. } P,\,T}. \tag{23}$$

Рассматривая уравнение изотермической трехфазной кривой в переменных той фазы, которая не приходит к критическому состоянию в критической конечной точке, тем же путем, каким были получены уравнения (15), (18) и (19), можно прийти к следующим выражениям:

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)^{(\text{к},\,2)}_{\text{сосущ. } T} = -\frac{\varphi_1^{(2\text{к})}\,[\Delta v_1^{(2\text{к})} - \Delta v_3^{(2\text{к})} + k\,(\Delta v_2^{(2\text{к})} - \Delta v_3^{(2\text{к})})] - v_{2\text{к}}\,[\zeta_{11}^{(2)} + k\zeta_{12}^{(2)}]}{\varphi_2^{(2\text{к})}\,[\Delta v_1^{(2\text{к})} - \Delta v_3^{(2\text{к})} + k\,(\Delta v_2^{(2\text{к})} - \Delta v_3^{(2\text{к})})] - v_{2\text{к}}\,[\zeta_{12}^{(2)} + k\zeta_{22}^{(2)}]}, \tag{24}$$

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(2)}}\right)^{(\text{к},\,2)}_{\text{сосущ. } T} = -\frac{[k\,(x_1^{(\text{к})} - x_1^{(2)}) - (x_2^{(\text{к})} - x_2^{(2)})]\cdot U_2^{(2)}}{\varphi_2^{(2\text{к})}\,[\Delta v_1^{(2\text{к})} - \Delta v_3^{(2\text{к})} + k\,(\Delta v_2^{(2\text{к})} - \Delta v_3^{(2\text{к})})] - v_{2\text{к}}\,[\zeta_{12}^{(2)} + k\zeta_{22}^{(2)}]}, \tag{25}$$

$$\left(\frac{dP}{dx_2^{(2)}}\right)^{(\text{к},\,2)}_{\text{сосущ. } T} = \frac{[k\,(x_1^{(\text{к})} - x_1^{(2)}) - (x_2^{(\text{к})} - x_2^{(2)})]\cdot U_2^{(2)}}{\varphi_1^{(\text{к}1)}\,[\Delta v_1^{(2\text{к})} - \Delta v_3^{(2\text{к})} + k\,(\Delta v_2^{(2\text{к})} - \Delta v_3^{(2\text{к})})] - v_{2\text{к}}\,[\zeta_{11}^{(2)} + k\zeta_{12}^{(2)}]}, \tag{26}$$

где $\Delta v_i^{(2\text{к})} \equiv v_i^{(\text{к})} - v_i^{(2)}$, $v_i^{(\text{к})}$ — парциальный молярный объем $i$-го компонента в критической фазе, $v_i^{(2)}$ — парциальный молярный объем $i$-го компонента в некритической фазе, сосуществующей с критической.

В отношении экстремумов давления на изотермической трехфазной кривой в критической конечной точке может быть повторено все то, что было сказано в отношении экстремумов температуры. При наличии экс-

тремума давления в критической конечной точке уравнение (24) принимает следующий вид:

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)^{(\text{к},2)}_{\text{сосущ.}\,T} = -\frac{\zeta_{11}^{(2)} + k\zeta_{12}^{(2)}}{\zeta_{12}^{(2)} + k\zeta_{22}^{(2)}}. \tag{27}$$

Из этого уравнения следует, что кривая фазы, далекой по своему состоянию от критической, на концентрационной диаграмме трехфазного равновесия не может касаться в критической точке, а может только пересекать кривые фаз, становящихся тождественными. Из сравнения (27) и (16) следует важное соотношение:

$$\left[\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)^{(\text{к},2)}_{\text{сосущ.}\,P} = \left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)^{(\text{к},2)}_{\text{сосущ.}\,T}\right]_{\substack{dP=0\\ dT=0}}, \tag{28}$$

которое означает, что в случае экстремумов давления и температуры в критической конечной точке изобарическая и изотермическая кривые в переменных фазы, не приходящей к критическому состоянию, касаются друг друга в критической конечной точке на концентрационной диаграмме трехфазного равновесия.

## Выводы

1. Получены уравнения, характеризующие ход изобарической и изотермической кривых трехфазного равновесия в критической конечной точке тройной системы.

2. Обсуждены случаи экстремумов температуры и давления в критической конечной точке.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 9.VII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, т. II, ОНТИ, М., 1936.
2. А. И. Русанов, Вестн. ЛГУ (в печати).
3. А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ, № 2, 115, 1954. Ж. физ. химии, 34, 00, 1960.
4. А. И. Русанов, Вестн. ЛГУ, № 4, 84, 1958.

---

## THERMODYNAMIC THEORY OF CRITICAL PHENOMENA IN THREE COMPONENT SYSTEMS

### VI. CRITICAL END POINTS OF TERNARY SYSTEMS

***A. V. Storonkin*** and ***A. I. Rusanov*** *(Leningrad)*

### Summary

In the report equations characterizing the shape of the isobaric and isothermal curves of three phase equilibrium at a point where two of the three coexisting phases become identical have been investigated. A discussion has been presented of the cases of temperature and pressure extremums at the critical end point.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

## 1. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАПИЛЛЯРА НА АНОДНО-КАТОДНУЮ ВОЛНУ В СИСТЕМЕ Ti (4+)—Ti (3+)

*А. Г. Стромберг и А. И. Картушинская*

Возникновение раздвоенной анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде было объяснено А. Г. Стромбергом на основе теории замедленного разряда-ионизации [1,2]. Из этой теории следует, что катодный и анодный потенциалы полуволн при наличии достаточной замедленности разряда-ионизации различаются между собой. При этом катодный потенциал полуволны сдвинут в отрицательную сторону, а анодный потенциал полуволны в положительную сторону по сравнению с обратным анодно-катодным потенциалом полуволны.

В литературе имеются указания на зависимость потенциала полуволны от периода капания для катодной волны марганца [3] и цинка [4]. Данные, полученные этими авторами, согласуются с теорией замедленного разряда-ионизации; с уменьшением периода капания при постоянной скорости истечения ртути потенциал полуволны катодной волны сдвигается в сторону отрицательных потенциалов.

Целью данного исследования является — проверить на примере неорганической окислительно-восстановительной системы Ti(4+) — Ti(3+) выводы теории замедленного разряда-ионизации о влиянии характеристики капилляра на анодный и катодный потенциалы полуволн в случае необратимого электродного процесса.

Окислительно-восстановительная система Ti(4+) — Ti(3+) ведет себя при одних условиях обратимо, при других — необратимо [5,6]. В разбавленных минеральных кислотах HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$ получаются необратимые волны. С увеличением концентрации HCl и $H_2SO_4$ до 4 *M* и выше система Ti (4+) — Ti(3+) становится обратимой [5]. На фоне фосфорной кислоты получается обратимая волна при всех исследованных концентрациях.

При этом с увеличением концентрации фосфорной кислоты обратимый потенциал полуволны сдвигается в положительную сторону. В растворах лимонной и винной кислот также образуются обратимые анодно-катодные волны [6].

### Теоретическая часть

Одним из нас [3] было выведено выражение для зависимости потенциала полуволны необратимой катодной волны от периода капания в случае разряда ионов металла на ртутном капельном электроде с образованием атомов металла. Легко видеть, что эти теоретические соображения применимы также для случая перезарядки ионов металла, т. е. к неорганическим окислительно-восстановительным системам. При этом для зависимости катодного и анодного потенциала полуволн ($\varphi_{1/2к}$ и $\varphi_{1/2а}$) и их разницы $\Delta\varphi_{1/2,ак}$) от периода капания ($\tau$) для необратимой анодно-катодной волны

получаются следующие выражения:

$$\varphi_{1/2,\,к} = (\varphi_{1/2,\,к})_{\tau=1} + \frac{1}{2}\frac{b}{\alpha}\lg\tau, \ldots , \quad (1)$$

где

$$(\varphi_{1/2,\,к})_{\tau=1} = \varphi^0 + \frac{b}{\alpha}\lg j_0^0 - \frac{b}{\alpha}\lg\frac{K_{D,\,к}}{0,0051} + \frac{b}{\beta}\lg\frac{f_{ок}}{f_{вост}}; \quad (2)$$

$$\varphi_{1/2,\,а} = (\varphi_{1/2,\,а})_{\tau=1} - \frac{1}{2}\frac{b}{\alpha}\lg\tau, \quad (3)$$

где

$$(\varphi_{1/2,\,а})_{\tau=1} = \varphi^0 - \frac{b}{\beta}\lg j_0^0 + \frac{b}{\beta}\lg\frac{K_{D,\,а}}{0,0051} + \frac{b}{\beta}\lg\frac{f_{ок}}{f_{вост}}; \quad (4)$$

$$\Delta\varphi_{1/2ак} = (\Delta\varphi_{1/2,\,ак})_{\tau=1} - \frac{1}{2}\frac{b}{\alpha\beta}\lg\tau, \quad (5)$$

где

$$(\Delta\varphi_{1/2,\,ак})_{\tau=1} = -\frac{b}{\alpha\beta}\lg j_0^0 + \frac{b}{\alpha\beta}\lg\frac{K_D}{0,0051} - \frac{\alpha-\beta}{\alpha\beta}\lg\frac{f_{ок}}{f_{вост}} \quad (6)$$

считаем $K_{D,\,к} \cong K_{D,\,а} = K_D$); $(\varphi_{1/2,\,к})_{\tau=1}$ и $(\varphi_{1/2,\,а})_{\tau=1}$ катодный и анодный потенциалы полуволн при периоде капания 1 сек. $\alpha$ и $\beta$ — коэффициенты разряда и ионизации ($\alpha + \beta = 1$). $b = 2,3\,RT/zF$, $z$ — число электронов, участвующих в электродном процессе (на один ион); $\varphi^0$ — стандартный окислительно-восстановительный потенциал; $k_{D,\,к}$ и $K_{D,\,а}$ — константы диффузионного тока катодной и анодной волны; $f_{ок}$, $f_{восст}$ — коэффициенты активности окисленной и восстановленной формы рассматриваемой неорганической системы; $j_0^0$ — нормальная плотность тока обмена, т. е. количество электричества, участвующее в электродной реакции в единицу времени при равновесном потенциале, при поверхности электрода 1 *см*$^2$, при концентрации окисленной и восстановительной формы вещества, реагирующего на электроде, равной 1 *ммоль/л*, и при данных прочих условиях (температура растворитель, pH раствора и др.).

Отметим, что формулы (1)—(6) справедливы при достаточно малом токе обмена (при $i_0 < 0,01\,I$), когда разница потенциалов полуволн анодной и катодной волны равна или больше 0,4 V (при $z = 1$) [1]. При этом условии можно пренебречь скоростью обратного процесса на всем протяжении анодной и катодной волны, начиная с тока 0,1 $I$ и больше ($I$ — предельный ток).

Из формул (1) и (3) видно, что с увеличением периода капания, согласно теории замедленного разряда-ионизации, катодный потенциал полуволны должен становиться более положительным, а анодный потенциал полуволны — более отрицательным, т. е. разница анодного и катодного потенциалов полуволн должна уменьшаться. При этом график в координатах $\varphi_{1/2,\,к(а)}$ и $lg\,\tau$, в соответствии с формулами (1) и (3), должен изображаться прямой линией с угловым коэффициентом, равным половине углового коэффициента катодной (анодной) волны *, а график в координатах $\Delta\varphi_{1/2ак}$ и $lg\,\tau$ в соответствии с формулой (5) должен изображаться прямой линией с угловым коэффициентом $b/\alpha\beta$.

## Экспериментальная часть

Ртутный капельный электрод поляризовался относительно насыщенного каломельного электрода, отделенного от испытуемого раствора агар-агаровой перемычкой (3%-ный агар-агар на полунасыщенном растворе хлори-

* Согласно теории замедленного разряда-ионизации [1], угловые коэффициенты катодной и анодной волны при необратимом электродном процессе равны соответственно $b/\alpha$ и $b/\beta$.

стого калия), при помощи визуального полярографа. Ток измерялся при помощи зеркального гальванометра типа М-21/2 с чувствительностью около $10^{-9}$ А/*мм*/*м* и большим периодом колебания ($T = 20$ сек.).

Кислород воздуха удалялся из раствора перед снятием полярографической волны пропусканием углекислого газа. Опыты проводились при 16—17°. Исследуемые растворы имели состав: $5 \cdot 10^{-3}$ *М* Ti(4+)+ Ti(3+), 0,23 *М* HCl и 0,005% желатина.

Трехвалентный титан получался путем электролитического восстановления, $TiCl_4$ в солянокислом растворе. Для электролиза применялся электролизер с разделением анодного и катодного пространства агар-агаровой перемычкой. Анодное отделение представляло из себя тигель Шотта с дном из пористого стекла и слоя 4—6 мм 3%-ного геля агар-агара на полунасыщенном растворе KCl. В тигель наливался 0,2 *М* раствор HCl и в него погружался платиновый электрод, который служил анодом. Катодным отделением являлся стакан с испытуемым раствором — 0,10 *М* $TiCl_4$ в 2,0 *М* растворе соляной кислоты. Стакан герметически закрывался пробкой, в которую вставлялся упомянутый выше тигель Шотта. Катодом служила ртуть, налитая на дно стакана. Электролиз проводился при напряжении 3V, ток — 40—50 mA (плотность тока 2—3 mA/*см*²). Через испытуемый раствор во время электролиза непрерывно пропускался пузырьками углекислый газ. После 40—50 часов электролиза Ti(4+) почти полностью восстанавливался до Ti(3+). При этом раствор приобретал характерную для иона Ti(3+) фиолетовую окраску.

В предварительных опытах мы использовали для восстановления Ti(4+) до Ti(3+) амальгаму цинка [7]. Восстановление титана амальгамой цинка протекало быстро и почти количественно. Но от этого метода пришлось отказаться, так как катодная волна Ti (4+) при снятии полярограммы в смеси Ti(4+) и Ti(3+) в солянокислом растворе маскировалась волной цинка.

Полярографическая волна Ti(4+) — Ti(3+) изучалась нами при различных периодах капания ртутного капельного электрода в интервале от 1,2 до 21 сек. Для этого применялись пять разных капилляров и разная высота столба ртути с каждым капилляром.

## Обсуждение результатов

На рис. 1 в качестве примера приведены три полярограммы при трех разных периодах капания. Из рисунка видно, что полярограмма в системе Ti(4+) — Ti(3+) в 0,23 *М* растворе HCl изображается раздвоенно анодно-катодной волной, что указывает на необратимость электродного процесса [1]. Средние значения угловых коэффициентов катодной и анодной волн, найденные из наклона волн на графиках в координатах $\pm \lg \frac{i}{I-i}$ и ($-\varphi$), равны соответственно $b/\alpha = 0{,}135 \pm 0{,}002$ и $b/\beta = 0{,}103 \pm 0{,}003$ (среднее из 47 значений).

Электродную реакцию в системе Ti(4+) — Ti(3+) можно схематически записать так:

$$\mathrm{Ti}(4+) + e = \mathrm{Ti}(3+).$$

Следовательно, в электродном процессе участвует один электрон (и один ион), и теоретический угловой коэффициент обратимой анодно-катодной волны должен быть равен $b = 2{,}3\, RT/F = 0{,}0576$ (при 17°). Отсюда $\alpha = 0{,}427 + 0{,}006$ и $\beta = 0{,}558 + 0{,}015$. Их сумма ($0{,}985 \pm 0{,}021$) в пределах ошибок опыта совпадает с теоретическим значением единица, в соответствии с теорией замедленного разряда-ионизации [8].

Результаты наших опытов с разными капельными электродами представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что при изменении периода кап

ия от 1 до 4 сек. ($\lg\tau$ от 0 до 0,6) катодный и анодный потенциалы сбли-
жаются между собой. Сплошные прямые линии на графике (рис. 2) про-
едены в соответствии с формулами (1) и (3) с теоретическими угловыми
оэффициентами 0,135 : 2 = 0,068 и 0,103 : 2 = 0,052. Опытные точки
интервале $\lg\tau$ от 0 до 0,6 удовлетворительно располагаются на этих тео-
етических прямых. Это подтверждает правильность в рассматриваемом

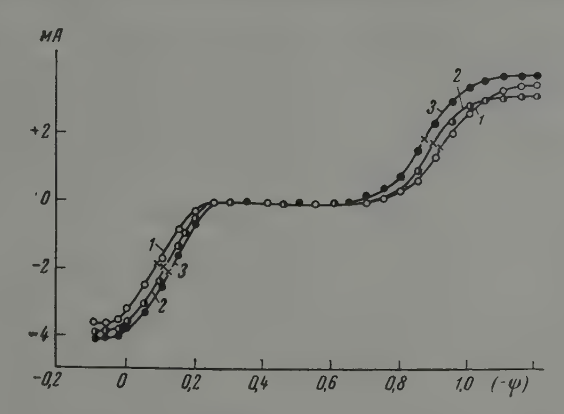



Рис. 1. Полярограммы раствора $5 \cdot 10^{-3}$ *M* Ti (4+) + + Ti (3+), 0,23 *M* HCl и 0,005% желатины с тремя разными капиллярами: *1*—1,14 и 4,54; *2*—2,22 и 2,35; *3*—3,04 сек. и 1,24 *мг/сек*

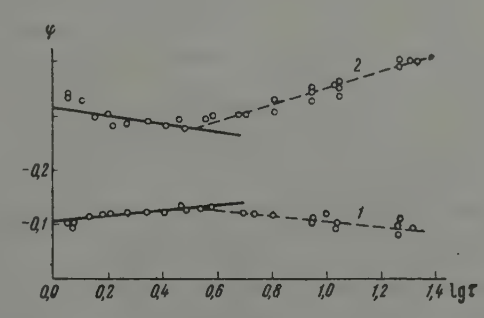



Рис. 2. Зависимость: *1* — катодного и *2* — анодного потенциала полуволн в системе Ti (4+) — —Ti (3+) от логарифма периода капания. Сплошные линии — теоретические прямые

нтервале периодов капания теории замедленного разряда-ионизации и
х физико-химических предпосылок, которые лежали в основе вывода
ормул (1)—(6).

В интервале периодов капания от 4 до 20 сек. ($\lg\tau$ от 0,6 до 1,3) зависи-
ость $\varphi_{1/2}$ от $\lg\tau$ изменяется в обратном направлении. Эта зависимость на
рафике $\varphi_{1/2}$ и $\lg\tau$ также выражается прямыми линиями (см. пунктирные
рямые на рис. 2) и может быть представлена эмпирическими формулами
при $\lg\tau$ от 0,6 до 1,3):

$$\varphi_{1/2,\text{к}} = \text{const}_\text{к} - \frac{b}{\alpha} \lg \tau; \tag{8}$$

$$\varphi_{1/2,\text{a}} = \text{const}_\text{a} - \frac{1}{2} \frac{b}{\beta} \lg \tau. \tag{9}$$

Причина этого явления нам не вполне ясна. Можно было бы думать что, хотя согласно изложенной выше теории, потенциал полуволны не зависит от скорости вытекания ртути из капилляра, в действительности такая зависимость, может быть, и имеет место. А в наших опытах для разных капилляров скорость вытекания ртути менялась от 4 до 0,4 *мг/сек*. Для проверки этого объяснения мы подобрали два капилляра с разной скоростью вытекания ртути (2,3 и 6,7 *мг/сек*), но с одинаковым периодом капания (2,3 сек.) и с каждым из этих капилляров провели по пять опытов.

Средние значения для катодного и анодного потенциалов полуволн для обоих этих капилляров совпали в пределах $\pm 0{,}001$ V (—0,124 и —0,892 V). Таким образом, опыт подтверждает предсказание теории о не зависимости потенциала полуволны от массы вытекающей ртути.

Мицка [4], изучая обратимую систему Fe (3+) — Fe(2+) в растворе щавелевокислого калия, также пришел к выводу, что в окислительно-восстановительных системах потенциал полуволны не зависит от скорости вытекания ртути из капельного электрода.

Возможно также, что при больших периодах капания те упрощения, которые делались при выводе формул (1) — (6) (и тех формул, на основании которых они выводились), уже не являются более справедливыми. Так, например, при большом периоде капания процесс диффузии за время жизни капли успевает распространиться дальше в глубину раствора. При такой большой толщине диффузионного слоя значительное влияние на перенос вещества к поверхности электрода может иметь конвекция раствора. Кроме того, более существенное значение приобретает при этом учет кривизны поверхности капли [9], который не принимается во внимание в формуле Ильковича для диффузионного тока. Мы полагаем, что более точный вывод основного уравнения необратимой анодно-катодной волны (1) на основе теории замедленного разряда-ионизации позволит объяснить зависимость потенциала полуволны (катодного и анодного) от периода капания во всем интервале периода капания от 1 до 20 сек. (рис. 2).

На необходимость уточнения исходных формул указывает также такой факт. Из обычной теории полярографической волны следует, что потенциал полуволны обратимой волны не должен зависеть от периода капания ртутного капельного электрода. Однако опыты, проведенные нами с обратимой волной таллия в растворе азотнокислого калия показали, что в интервале периодов капания от 1 до 4 сек. потенциал полуволны в пределах ошибок опыта ($\pm 0{,}002$ V) не зависит от периода капания. Но в интервале от 4 до 20 сек. с увеличением периода капания потенциал полуволны таллия становится более положительным, и эта зависимость может быть выражена эмпирической формулой:

$$\varphi_{1/2,\text{к}} = (\varphi_{1/2,\text{к}})_{\tau=1} + 0{,}4\, b \lg \tau. \qquad (10)$$

Найдем величину нормальной плотности тока обмена $j$ для системы $Ti(4+) - Ti(3+)$ в 0,23 $M$ растворе HCl.

Из формулы (6) имеем

$$\lg j_0^0 = -\frac{\alpha\beta}{b}(\Delta\varphi_{1/2,\text{ ак}})_{\tau=1} + \lg\frac{K_D}{0{,}0051} - (\alpha-\beta)\lg\frac{f_{\text{ок}}}{f_{\text{восст}}}. \qquad (11)$$

Из рис. 2

$$(\Delta\varphi_{1/2,\text{ ак}})_{\tau=1} = -0{,}11 + 0{,}92 = 0{,}81\,V.$$

Константы диффузионного тока * анодной и катодной волны соот

* Константы диффузионного тока вычислялись по уравнению Ильковича для диффузионного тока в опытах с растворами, содержащими кроме HCl и желатина только четырехвалентный титан (катодная волна) или только трехвалентный титан (анодная волна). Заметим, что при этом приблизительно одинаковая величина констант диффузионного тока катодной и анодной волн позволяет считать отношение высот катодной и анодной волн в системе Ti (3+) — Ti (4+) приблизительно равным отношению концентрации окисленной и восстановленной форм в этой системе.

етственно равны $K_{D,\,к} = 1{,}167$ и $k_{D,\,а} = 1{,}005$ (при 17°); среднее значение $k_{D,} = 1{,}08$. Приближенно считаем $f_{ок} \approx f_{восст}$. Подставляя численные начения величин в формулу (11), получим $\lg j_0^0 = 2{,}89$ и $j_0^0 = 0{,}78\,m$A $см^{-1}$ $ммоль^{-1}$ при pH = 0.

## Выводы

1. Изучена зависимость катодного и анодного потенциалов полуволн необратимой окислительно-восстановительной системе Ti(4+) — Ti(3+) 0,23 *M* растворе соляной кислоты от периода капания в интервале периоов капания от 1,2 до 20 сек.

2. На основании теории замедленного разряда-ионизации получена оретическая зависимость от периода капания для катодного и анодного тенциалов полуволн.

3. Показано, что для необратимой анодно-катодной волны титана в сонокислом растворе сумма коэффициентов разряда и ионизации, высленная из угловых коэффициентов волн, равна в пределах ошибок опыта инице, в согласии с теорией замедленного разряда-ионизации.

4. Показано, что в интервале периодов капания от 1 до 4 сек. опытные анные по зависимости катодного и анодного потенциалов полуволн от гарифма периода капания удовлетворительно располагаются на теоречеcких прямых, проведенных с угловыми коэффициентами, равными ловине углового коэффициента соответствующей волны. Обсуждены зможные причины отклонений опытных кривых от теоретических пряых в области больших периодов капания.

5. Сделана численная оценка величины нормальной плотности тока мена в изученной системе.

Томский политехнический институт
Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила
16.VII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, **29**, 409, 1955
А. Г. Стромберг, А. И. Зелянская, Тр. Комиссии по аналит. химии, 4 (7), 5, 1952
А. Г. Стромберг, К. Р. Воронова, Ж. физ. химии, **33**, 318, 1959.
K. Micka. Coll. czech. chem. comm., **21**, 1246, 1956.
J. Lingane, J. Kennedy. Annalyt. chim. acta, **15**, 294, 1956.
I. Kolthoff, J. Lingane, Polarography, vol. 2. New York, 1952.
В. Гиллебранд, Г. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, Москва, 1957 стр. 131.
А. Н. Фрумкин, Б. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, Москва, 1952.
H. Strehlow, M. Stackelberg. Z. Elektrochem. 54, 51, 1950.

---

## POLAROGRAPHIC STUDY OF INORGANIC OXIDATION-REDUCTION SYSTEMS

### I. EFFECT OF CAPILLARY PARAMETERS ON THE ANODIC AND CATHODIC WAVE IN THE SYSTEM $Ti^{4+}$ — $Ti^{3+}$

***A. G. Stromberg* and *A. I. Kartushinskaya*** *(Tomsk)*

Summary

The effect of the dropping period of a dropping mercury electrode on the cathodic anodic half wave potential in the irreversible oxidation-reduction system $Ti^{4+}$ — $^{+}$ in 0.23 *M* HCl has been investigated over periods ranging from 1.2 to 20 sec. In conmity with the phenomenon of theoretical ratio ionization derived in this report on the

---

basis of the slow discharge theory both half wave potentials for dropping periods withi the limits of 1 to 4 sec. have been shown to approach each other with increasing droppin period. Plots of the half wave potential versus logarithm dropping period in agreemen with theory are in the form of straight lines with slopes equal to half the slope o the respective (cathodic or anodic) wave. The possible reasons for the deviation of expe riment from theory for dropping periods over 4 sec. have been discussed. It has also bee shown that in harmony with the slow discharge - ionization theory the cathodic an anodic half wave potentials are independent of the velocity outflow of mercury from the capillary and the sum of the discharge and ionization coefficients calculated from the slopes of the cathodic and anodic waves is almost exactly equal to unity. The norma exchange current density for the system $Ti^{4+}$ — $Ti^{3+}$ in 0.23 *M* HCl has been found t equal 0.078 microamp. см$^{-2}$ $M^{-1}$ and the instability constant of the complex $TiCl_6^{2-}$ to be $2.10^{-11}$. Hence it has been shown by the experimental data of the authors that th cause for the irreversibility of the electrode process in the system under question is th slow discharge-ionization process.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТ СУБЛИМАЦИИ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВАНИИ ИЗМЕРЕНИЙ АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ МЕТОДОМ РОЖДЕСТВЕНСКОГО.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОТЫ СУБЛИМАЦИИ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛИЯ

*Л. В. Гурвич*

При исследованиях теплот сублимации различных веществ на основании измерения давления их насыщенных паров возможны серьезные ошибки из-за отсутствия достоверных данных о составе пара, находящегося в равновесии с конденсированной фазой. Это обусловлено тем, что пары многих веществ, в том числе наиболее простых, обладают сложным составом, пренебрежение которым может приводить к весьма грубым ошибкам при расчетах теплот сублимации. Поэтому для определения теплот сублимации представляют интерес методы, позволяющие измерять парциальные давления индивидуальных компонентов пара. Известно широкое применение в этих целях масс-спектрометрического анализа состава паров, в частности паров, истекающих из эффузионной ячейки [1]. Наряду с масс-спектрометрическими методами для изучения состава паров, находящихся в равновесии с конденсированной фазой, в ряде случаев могут быть использованы оптические методы, позволяющие определять с высокой точностью концентрации индивидуальных веществ.

В настоящей работе будет показано, что для определения теплот сублимации ряда металлов может быть применен метод, основанный на явлении аномальной дисперсии света в их парах и предложенный Д. С. Рождественским для измерения значений абсолютных вероятностей оптических переходов атомов металлов.

Как известно [2,3], метод Рождественского позволяет на основании измерения расстояния между интерференционными крюками определять с высокой точностью величину произведения $Nf$, где $N$ — число атомов паров металла в 1 $см^3$, а $f$ — абсолютное значение сил осциллятора для спектральной линии атома, у которой измеряются интерференционные крюки *. В методике, предложенной Рождественским и применявшейся до последнего времени для измерения сил осцилляторов и вероятностей переходов, предполагалось, что концентрация атомов в парах металла $N$ может быть вычислена по литературным данным о давлении насыщенных паров металла, если известная их температура в условиях опыта ($p = NkT$, где $k = 1{,}38044 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град* — постоянная Больцмана и $T$ — температура газа в °K)

---

* Величина $f$ связана простым отношением с вероятностью оптического перехода, приводящего к появлению данной линии в спектре атома

$$f = \frac{mc}{8\pi^2 e^2} \quad \frac{g_2}{g_1} \lambda^2 A_{mn},$$

где $m$ и $e$ — масса и заряд электрона, $c$ — скорость света, $g_2$ и $g_1$ — статистические веса состояний, между которыми происходит переход, $\lambda$ — длина волны спектральной линии, $A_{mn}$ — вероятность перехода (в сек.$^{-1}$).

В работе [4] нами было показано, что в тех случаях, когда измерения величин $Nf$ выполнены в достаточно широком интервале температур и, кроме того, известны термодинамические свойства металла при этих температурах, значения $f$ (а следовательно, $A_{mn}$) могут быть найдены без привлечения результатов измерений давления насыщенных паров. Легко показать, что при выполнении этих условий экспериментальные данные, получаемые в результате изучения аномальной дисперсии методом Рождественского, позволяют определять не только вероятности оптических переходов атомов металлов, но и теплоты сублимации последних.

Вероятности оптических переходов $A_{mn}$ и силы осцилляторов $f$ являются константами для каждой спектральной линии и, следовательно, не зависят от температуры газа. Таким образом, произведение $NfT$, где $T$ — температура паров металла, при которой измерена величина $Nf$, с точностью до постоянной, равно давлению насыщенных паров металла, $p_м = NkT$. Поэтому, если значения $NfT$, полученные в результате измерения аномальной дисперсии в некотором интервале температур, представить двучленным уравнением:

$$R \ln NfT = A - \frac{B}{T} \qquad (1)$$

(где $R$ — газовая постоянная), и вычислить коэффициенты $A$ и $B$ этого уравнения, то коэффициент $B$ будет равен теплоте испарения металла * при средней температуре $T_с$° K; если постоянная $R$ выражена в *кал/моль* ($R$ = 1,98726 *кал/моль*), то соответствующее значение теплоты сублимации будет получено в *кал/г-ат*. Очевидно, что если термодинамические свойства металла при температуре $T_с$(°K) известны, найденная таким образом теплота испарения металла позволяет вычислить его теплоту сублимации при 0° K **

$$\Delta H^\circ (\text{М, газ}) = \Delta H^\circ_{T_с} (\text{М, газ}) + (H_{T_с} - H_0)_{\text{М,конд}} - (H^\circ_T - H^\circ_0)_{\text{М,газ}}, \qquad (2)$$

где $(H_{T_с} - H_0)$ — изменение энтальпии металла в конденсированном и газообразном состояниях от 0 до $T_с$°K.

Установка, созданная в Ленинградском университете Д. С. Рождественским и его учениками [2,3] для измерения абсолютных значений сил осцилляторов атомов металлов, позволяет определять величины $NfT$ с точностью до нескольких процентов в широком интервале температур. Легко показать, что ошибки в значениях $\Delta H_{T_с}$, вычисленных по этим данным при помощи предлагаемой методики, не превышают 20—50 *кал/г-ат*, что существенно меньше ошибок, возможных при использовании большинства других методов. Значения $H^\circ_T - H^\circ_0$ для одноатомных металлов в газообразном состоянии при температурах до 3000—4000°K могут быть вычислены статистическими методами с точностью, превышающей точность, необходимую для определения теплот сублимаций. Поэтому величина погрешностей в значениях теплот сублимации при 0° K, определяе-

---

* Так как коэффициенты $B$ в уравнениях $R \ln NfT = A - \frac{B}{T}$ и $R \ln p = A' - \frac{B}{T}$ тождественны.

** Если значения R ln $NfT$, найденные из экспериментальных данных, не могут быть представлены с достаточной точностью уравнением (1) во всем интервале температур, последний может быть разбит на несколько частей, для каждой из которых вычисляются свои значения коэффициентов $A$ и $B$. При этом, несмотря на различие коэффициентов $B$ и теплот испарения для каждого интервала температур, значения $\Delta H^\circ_0$ ($M$, газ), найденные по уравнению (2), должны быть идентичны с точностью, зависящей только от точности значений $(H_T - H_0)$.

ных по предлагаемой методике, практически зависит только от точности данных о термодинамических свойствах исследуемого металла в конденсированном состоянии.

Рассмотренный метод был применен для определения теплот сублимации галлия, индия и таллия на основании результатов исследований сил осцилляторов атомов этих металлов, опубликованных в литературе.

Термодинамические свойства галлия, индия и таллия. Термодинамические свойства галлия, индия и таллия в газообразном состоянии были вычислены статистическим методом. При расчете были использованы значения атомных весов этих элементов, рекомендованных в сводке [5]. Возбужденные электронные состояния атомов Ga, In и Tl лежат на 24000 $см^{-1}$ выше основного состояния. Поэтому [6] при вычислении статистических сумм по электронным состояниям и их производных — по температуре для всех трех атомов учитывались только две компоненты основных $^2P$ состояний [7]. Вычисленные таким образом значения $\Phi^*_T$, $S^\circ_T$ и $H^\circ_T - H^\circ_0$ для температур 293,15; 298,16; 400 (100) 3500° K приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Термодинамические функции галлия, индия и таллия в газообразном состоянии**

| $T$°, K | Ga | | | In | | | Tl | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Phi^*_T$ кал/г-ат·град | $S^\circ_T$ кал/г-ат·град | $H^\circ_T - H^\circ_0$ кал/г-ат | $\Phi^*_T$ кал/г-ат·град | $S^\circ_T$ кал/г-ат·град | $H^\circ_T - H^\circ_0$ кал/г-ат | $\Phi^*_T$ кал/г-ат·град | $S^\circ_T$ кал/г-ат·град | $H^\circ_T - H^\circ_0$ кал/г-ат |
| 293,16 | 35,0364 | 40,2745 | 1536 | 36,4535 | 41,4223 | 1457 | 38,1738 | 43,1417 | 1456 |
| 298,16 | 35,1251 | 40,3767 | 1566 | 36,5375 | 41,5064 | 1482 | 38,2578 | 43,2257 | 1481 |
| 400 | 36,7061 | 42,2220 | 2206 | 37,9984 | 42,9774 | 1992 | 39,7175 | 44,6854 | 1987 |
| 500 | 37,9593 | 43,6668 | 2854 | 39,1126 | 44,1237 | 2506 | 40,8261 | 45,7940 | 2484 |
| 600 | 39,0108 | 44,8298 | 3491 | 40,0311 | 45,1005 | 3042 | 41,7318 | 46,6997 | 2981 |
| 700 | 39,9133 | 45,7844 | 4110 | 40,8189 | 45,9742 | 3609 | 42,4976 | 47,4655 | 3478 |
| 800 | 40,6979 | 46,5858 | 4710 | 41,5136 | 46,7666 | 4202 | 43,1610 | 48,1289 | 3974 |
| 900 | 41,3911 | 47,2725 | 5293 | 42,1381 | 47,4925 | 4819 | 43,7461 | 48,7142 | 4471 |
| 1000 | 42,0098 | 47,8718 | 5862 | 42,7074 | 48,1597 | 5452 | 44,2696 | 49,2381 | 4969 |
| 1100 | 42,5674 | 48,4035 | 6420 | 43,2312 | 48,7723 | 6095 | 44,7432 | 49,7126 | 5466 |
| 1200 | 43,0739 | 48,8807 | 6968 | 43,7167 | 49,3357 | 6743 | 45,1756 | 50,1483 | 5967 |
| 1300 | 43,5375 | 49,3138 | 7509 | 44,1699 | 49,8541 | 7390 | 45,5742 | 50,5477 | 6466 |
| 1400 | 43,9644 | 49,7102 | 8044 | 44,5925 | 50,3317 | 8035 | 45,9493 | 50,9208 | 6970 |
| 1500 | 44,3599 | 50,0761 | 8574 | 44,9901 | 50,7729 | 8674 | 46,2861 | 51,2709 | 7477 |
| 1600 | 44,7278 | 50,4154 | 9100 | 45,3644 | 51,1823 | 9309 | 46,6080 | 51,6011 | 7989 |
| 1700 | 45,0718 | 50,7223 | 9623 | 45,7179 | 51,5608 | 9933 | 46,9110 | 51,9147 | 8506 |
| 1800 | 45,3946 | 51,0293 | 10142 | 46,0524 | 51,9142 | 10551 | 47,1973 | 52,2139 | 9029 |
| 1900 | 45,6987 | 51,3091 | 10660 | 46,3998 | 52,2447 | 11162 | 47,4691 | 52,5009 | 9560 |
| 2000 | 45,9860 | 51,5735 | 11175 | 46,6713 | 52,5544 | 11766 | 47,7275 | 52,7768 | 10099 |
| 2100 | 46,2578 | 51,8237 | 11688 | 46,9584 | 52,8456 | 12363 | 47,9743 | 53,0432 | 10644 |
| 2200 | 46,5164 | 52,0620 | 12200 | 47,2324 | 53,1204 | 12954 | 48,2107 | 53,3011 | 11199 |
| 2300 | 46,7625 | 52,2890 | 12711 | 47,4941 | 53,3801 | 13538 | 48,4374 | 53,5511 | 11762 |
| 2400 | 46,9972 | 52,5057 | 13220 | 47,7445 | 53,6264 | 14117 | 48,6556 | 53,7941 | 12332 |
| 2500 | 47,2218 | 52,7133 | 13729 | 47,9845 | 53,8605 | 14690 | 48,8658 | 54,0304 | 12912 |
| 2600 | 47,4368 | 52,9122 | 14236 | 48,2148 | 54,0835 | 15259 | 49,0689 | 54,2606 | 13498 |
| 2700 | 47,6432 | 53,1035 | 14743 | 48,4361 | 54,2964 | 15823 | 49,2653 | 54,4849 | 14093 |
| 2800 | 47,8415 | 53,2875 | 15249 | 48,6491 | 54,5000 | 16383 | 49,4557 | 54,7038 | 14695 |
| 2900 | 48,0323 | 53,4647 | 15754 | 48,8542 | 54,6951 | 16939 | 49,6404 | 54,9172 | 15303 |
| 3000 | 48,2164 | 53,6359 | 16259 | 49,0521 | 54,8825 | 17491 | 49,8198 | 55,1255 | 15917 |
| 3100 | 48,3939 | 53,8013 | 16763 | 49,2431 | 55,0626 | 18040 | 49,9942 | 55,3288 | 16537 |
| 3200 | 48,5654 | 53,9612 | 17267 | 49,4277 | 55,2360 | 18587 | 50,1641 | 55,5273 | 17162 |
| 3300 | 48,7312 | 54,1160 | 17770 | 49,6062 | 55,4032 | 19130 | 50,3295 | 55,7210 | 17792 |
| 3400 | 48,8919 | 54,2661 | 18273 | 49,7790 | 55,5646 | 19671 | 50,4908 | 55,9100 | 18425 |
| 3500 | 49,0475 | 54,4118 | 18775 | 49,9467 | 55,7209 | 20210 | 50,6484 | 56,0948 | 19062 |

Термодинамические функции газообразных In и Tl, насколько нам известно, вычислены впервые. Термодинамические функции газообразного галлия вычислялись ранее Джонстоном и Спайзером [8] для температур 298,16 — 1500° К. Однако в этой работе, по-видимому, допущена какая-то систематическая ошибка, причину которой нам не удалось установить. Соответствующее расхождение в значении $\Phi^*_{1500}$ составляет около 0,6 *кал/г-ат · град*.

Термодинамические функции твердых и жидких галлия, индия и таллия были вычислены на основании результатов измерений их теплоемкостей, теплот фазовых переходов и полиморфных превращений этих металлов.

Теплоемкость твердого галлия измерялась в работах Клузиуса и Харттека [9] и Рота, Майера и Цоймера [10]. Адамс Джонстон и Керр [11] повторили измерения теплоемкости твердого галлия на более чистом образце и нашли $H_{298,16} - H_0 = 1330{,}6$ *кал/г-ат* и $S_{298,16} = 9{,}82 \pm 0{,}05$ *кал/г-ат·град*. Они определили также теплоту плавления галлия $1335 \pm 1$ *кал/г-ат* и теплоемкость жидкого галлия в интервале 303—320° К. При измерении теплоемкости жидкого галлия авторы [11] нашли, что она медленно уменьшается от точки плавления по мере повышения температуры. Однако в более поздней работе, вычисляя термодинамические свойства жидкого галлия в широком интервале температур, Спайзер и Джонстон [8] приняли, что его теплоемкость постоянна и равна 6,5 *кал/г-ат·град*. Термодинамические функции галлия, приведенные в табл. 2, вычислены на основании перечисленных данных.

Теплоемкость индия в интервале 12—273° К исследовалась Клузиусом и Шахинбергом [12]. На основании данных, полученных в этой работе, и исследования [10] Келли [13] принимает $S_{298,16} = 13{,}88$ *кал/г-ат·град*. Из тех же данных мы нашли $H_{298,16} - H_0 = 1585$ *кал/г-ат*. Температура плавления индия была уточнена недавно Валентинером [14] и найдена равной 429,33° К. Теплота плавления индия согласно [14] равна 775 *кал/г-ат*. Теплоемкость жидкого индия исследовалась в работе [14] от точки плавления и до 500° К. Келли [15] на основании данных, полученных в работе [14], рекомендует для теплоемкости твердого индия в интервале температур 298,16—429,33° К уравнение $C_p = 5{,}81 + 2{,}5 \cdot 10^{-3}\,T$, а для жидкого индия $C_p = 7{,}5$. Термодинамические функции индия, приведенные в табл. 2, вычислены на основании этих данных. Уже после окончания расчетов нам стала известной работа Шнейдера и Хилмера [16], которые нашли $\Delta H_{пл} = 790 \pm 10$ *кал / г-ат*, $C_p$ (In, тв) = 6,7 и $C_p$ (In, ж) = 6,95 *кал/г-ат*.

Теплоемкость твердого таллия при низких температурах (α-модификация) исследовалась Хиксом [17] и Клузиусом [18], а при температурах выше 298,16° К — Зеекампфом [19]. Теплота полиморфного превращения таллия равна 75 *кал/г-ат* ($T = 505{,}6°$ К), а теплота плавления 1010 *кал/г-ат* ($T_{пл} = 576°$ К). Теплоемкость жидкого таллия при температурах до 773° К была изучена в работе [10]. Келли [13, 15] на основании перечисленных работ принимает $S_{298,16} = 15{,}35$ *кал/г-ат·град*; $H_{298,16} - H_0 = 1634$ *кал/г-ат*, $C_p$(α, Tl) $= 5{,}26 + 3{,}46 \cdot 10^{-3} T$ (298,16—505,6° К), $C_p$ (β, Tl) = 7,3 *кал/г-ат* (505,6—576° К) и $C_p$ (Tl, ж) = 7,5 *кал/г-ат*. Принимая эти данные, мы вычислили термодинамические функции таллия в конденсированном состоянии для температур 298,16—1500° К, приведенные в табл. 2.

Основная погрешность в значениях термодинамических функций рассматриваемых металлов в конденсированном состоянии при высоких температурах вносится отсутствием достоверных данных об их теплоемкостях в жидком состоянии. Ошибка в принятых значениях теплоемкостей расплавленных металлов может достигать 0,2—0,3 *кал/г-ат* для таллия и до 0,5—0,8 *кал/г-ат* — для галлия. Соответствующие погрешности

Таблица 2

**Термодинамические свойства галлия, индия и таллия в конденсированном состоянии**

| T, °K | Ga $\Phi_T^*$ кал/г-ат·град | Ga $S_T$ кал/г-ат·град | Ga $H_T - H_0$ кал/г-ат | T, °K | In $\Phi_T^*$ кал/г-ат·град | In $S_T$ кал/г-ат·град | In $H_T - H_0$ кал/г-ат | T, °K | Tl $\Phi_T^*$ кал/г-ат·град | Tl $S_T$ кал/г-ат·град | Tl $H_T - H_0$ кал/г-ат |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 298,16 | 5,357 | 9,820 | 1330,6 | 298,16 | 8,564 | 13,880 | 1585 | 298,16 | 9,870 | 15,350 | 1634 |
| 320 | 5,902 | 10,509 | 1474 | 400 | 10,177 | 15,862 | 2266 | 300 | 9,902 | 15,389 | 1646 |
| 320 | 5,902 | 14,680 | 2809 | 429,33 | 10,582 | 16,326 | 2466 | 400 | 11,515 | 17,248 | 2293 |
| 400 | 7,830 | 16,353 | 3409 | 429,33 | 10,582 | 18,131 | 3241 | 500 | 12,820 | 18,768 | 2974 |
| 500 | 9,709 | 18,027 | 4159 | 500 | 11,732 | 19,274 | 3771 | 505,6 | 12,884 | 18,846 | 3014 |
| 600 | 11,212 | 19,394 | 4909 | 600 | 13,107 | 20,642 | 4521 | 505,6 | 12,884 | 18,994 | 3089 |
| 700 | 12,466 | 20,550 | 5659 | 700 | 14,268 | 21,798 | 5271 | 576 | 13,691 | 19,946 | 3603 |
| 800 | 13,541 | 21,552 | 6409 | 800 | 15,273 | 22,799 | 6021 | 576 | 13,691 | 21,699 | 4613 |
| 900 | 14,481 | 22,435 | 7159 | 900 | 16,160 | 23,683 | 6771 | 600 | 14,017 | 22,005 | 4733 |
| 1000 | 15,316 | 23,225 | 7909 | 1000 | 16,952 | 24,473 | 7521 | 700 | 15,242 | 23,161 | 5543 |
| 1100 | 16,068 | 23,940 | 3659 | 1100 | 17,669 | 25,188 | 8271 | 800 | 16,297 | 24,163 | 3293 |
| 1200 | 16,752 | 24,593 | 9409 | 1200 | 18,322 | 25,840 | 9021 | 900 | 17,220 | 25,046 | 7043 |
| 1300 | 17,378 | 25,193 | 10159 | 1300 | 18,925 | 26,441 | 9791 | 1000 | 18,043 | 25,836 | 7793 |
| 1400 | 17,957 | 25,749 | 10909 | 1400 | 19,481 | 26,996 | 10521 | 1100 | 18,785 | 26,551 | 8543 |
| 1500 | 18,493 | 26,266 | 11659 | 1500 | 20,000 | 27,514 | 11271 | 1200 | 19,460 | 27,204 | 9293 |
| | | | | | | | | 1300 | 20,079 | 27,804 | 10043 |
| | | | | | | | | 1400 | 20,651 | 28,360 | 10793 |
| | | | | | | | | 1500 | 21,182 | 28,877 | 11543 |

в значениях $H_T - H_0$ при температурах порядка 1300° K составляют ± 150—200 *кал/г-ат* и ± 500—800 *кал/г-ат*, соответственно.

Теплоты сублимации Ga, In и Tl. В литературе известна одна работа по исследованию давления насыщенных паров индия [20] *, две [8], [21] — паров галлия и три [22—24] — паров таллия. В работе [20] давление насыщенных паров индия было измерено методом Кнудсена. Ввиду отсутствия в литературе данных о термодинамических функциях индия автор [20] не определил теплоту сублимации при 0° K, а ограничился представлением величин $\lg P_{In}$ зависимостью от $1/T$, согласно которой теплота испарения индия при 1175° K равна 55900 *кал/г-ат*. Пересчитывая эту величину $k$ 0° K при помощи величин $H_T - H_0$, приведенных в табл. 1 и 2, находим $\Delta H_0^{\circ}$ (In, газ) = 58140 *кал/г-ат*, в то время как расчет по соотношению

$$\Delta H_0^{\circ}(\text{M, газ}) = [\Phi_T^*(\text{M, газ}) - \Phi_T^*(\text{M, конд.}) - R \ln p_{\text{M}}]\, T \qquad (3)$$

приводит к значению 57980 *кал/г-ат*. Практически полное совпадение величины $\Delta H_0^{\circ}$ (In, газ) при ее вычислении обоими методами свидетельствует о достаточной надежности экспериментальных данных [20]*.

Давление насыщенных паров галлия измерялось в работах [21] и [8], причем в статье [8] было отмечено, что данные [21] содержат ошибку из-за реакции галлия с материалом ячейки. Теплота сублимации Ga при 0° K по данным [8] равна 65,6 *кал/г-ат*. Однако эта величина содержит ошибку из-за неправильных значений $\Phi_T^*$ атомарного галлия, вычисленных авторами [8].

Кроме того, при обработке экспериментальных данных авторами [8] были, по-видимому, допущены какие-то дополнительные ошибки, отмеченные в работе [26]. В частности, величина $\Delta H_0^{\circ}$ (Ga, газ), вычисленная из этих данных другим методом — по зависимости $\lg p_{\text{Ga}}$ от $1/T$, отличается от приведенной выше более чем на 5 *ккал/г-ат*.

Сравнивая результаты измерений давления насыщенных паров таллия в работах Гиббсона [22], Вартенберга [23] и Колемана и Эгертона [24], Кватер [2] отметил, что угловой наклон функции $\lg p_{\text{Tl}}$ от $1/T$, построенной по данным [22], значительно меньше, чем соответствующий измерениям других авторов, и пришел к выводу, что это свидетельствует о наличии ошибки в данных [22]. Предположение Кватера подтверждается результатами наших расчетов теплоты сублимации таллия при 0° K по данным [22—24] двумя методами с использованием термодинамических функций таллия, приведенных в табл. 1 и 2. Соответствующие величины равны 43270; 31700 и 433500 *кал/г-ат* при вычислении через зависимость $\lg p_{\text{M}}$ от $1/T$ и 40800, 42770 и 42945 *кал/г-ат* при расчете по уравнению (3). Сравнение приведенных величин показывает, что измерения Вартенберга и особенно Гиббсона содержат ошибки и приводят к ошибочным значениям теплоты сублимации таллия.

Выше было показано, что теплота сублимации металла может быть вычислена на основании измерения методом крюков величин $Nf$, если последние определены в широком интервале температур и известны термодинамические функции металла в газообразном и конденсированном состоянии. Значения $Nf$ для резонансных линий Ga, In и Tl исследовались в Ленинградском университете Ю. И. Островским и Н. П. Пенкиным [26] и Кватером [2].

---

* После того как настоящая работа была сдана в печать, нам стала известна статья Л. П. Любимова и Ю. Н. Любитова [25], в которой в результате масс-спектроскопических измерений было найдено $\Delta H^{\circ}_{855}$ (In, газ) = 55740 *кал/г-ат*, чему соответствует $\Delta H_0^{\circ}$ (In, газ) = 57420 *кал/г-ат*.

Представляя полученные в этих работах значения Nf уравнением (1), мы нашли теплоты испарения этих металлов:

$$\Delta H^{\circ}_{1360}\,(\text{Ga, газ}) = 57060 \text{ кал/г-ат;}$$

$$\Delta H^{\circ}_{1370}\,(\text{In, газ}) = 55170 \text{ кал/г-ат;}$$

$$\Delta H^{\circ}_{1113}\,(\text{Tl, газ}) = 40035 \text{ кал/г-ат.}$$

Погрешности в этих величинах не превышают 50 *кал/г-ат*. Принимая эти значения и термодинамические функции, приведенные в табл. 1 и 2 получаем

$$\Delta H^{\circ}_{0}\,(\text{Ga, газ}) = 59000 \pm 1000 \text{ кал/г-ат;}$$

$$\Delta H^{\circ}_{0}\,(\text{In, газ}) = 57700 \pm 600 \text{ кал/г-ат;}$$

$$\Delta H^{\circ}_{0}\,(\text{Tl, газ}) = 43150 \pm 250 \text{ кал/г-ат.}$$

Найденные таким образом теплоты сублимации могут рассматриваться как наиболее надежные значения этих величин. В случае In и Tl они хорошо согласуются с данными, полученными в работах [20] и [24] другими методами (очевидно, что погрешность в значениях теплот сублимации этих металлов из-за неточности значений $H_T - H_0$ не зависит от примененного метода исследования). В случае галлия разница между полученной величиной и данными [8] существенно превосходит возможную ошибку, даже после внесения поправки, связанной с исправлением значений $\Phi^{\bullet}_{T}$ газообразного галлия. Отметим, что в масс-спектрометрическом исследовании [27], ставшем нам известным при подготовке рукописи, теплота сублимации галлия была найдена равной 59 ± 4 *ккал/моль*.

## Выводы

1. Показана возможность расчета теплот сублимации металлов на основании данных, получаемых методом Рождественского при исследовании вероятностей оптических переходов атомов.
2. Рассчитаны термодинамические функции галлия, индия и таллия в газообразном (от 298,15 до 3500° K) и конденсированном (от 298,15 до 3500° K) состояниях.
3. На основании литературных данных, полученных при исследовании галлия, индия и таллия методом Рождественского, найдены теплоты сублимации этих металлов при 0° K.

Академия наук СССР
Институт горючих
ископаемых

Поступила
12.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Honig, J. Chem. Phys., 22, 1610, 1954.
2. Г. С. Кватер, Ж. экспер. и теор. физ., 11, 421, 1941.
3. Д. С. Рождественский и Н. П. Пенкин, Сборник работ по аномальной дисперсии в порах металлов. Изд-во АН СССР, 1951.
4. Л. В. Гурвич, Оптика и спектроскопия, 5, 205, 1958.
5. E. Wickers, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2033, 1954.
6. И. В. Вейц, Л. В. Гурвич, Н. П. Ртищева, Ж. физ. химии, 32, 2532, 1958.
7. Ch. Moore, Nat. Bur. Standards, (USA), Washington, 1949.
8. R. Speiser, H. Johnston, J. Amer. Chem., Soc., 75, 1460, 1953.
9. K. Clusius, P. Harteck, Z. phys. Chem., 134, 243, 1928.
10. W A. Roth, J. Meyer, H, Zeumer, Z. anorgan. Chem., 214, 309.
11. G. Adams, H. Johnston, E. Kerr, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4782, 1952.
12. K. Clusius, Z. Schachinger, Z. angew. Phys. 4, 442, 1952.
13. K. K. Kelley, Bull. Bur. Mines (USA), № 447, Washington, 1950.
14. S. Valentiner, Z. anorgan. Chem., 277, 201, 1954.

15. K. K. Kelley, Bur. Mines (USA), № 476, Washington, 1949.
16. J. Z. Snider, J. Nicol, Phys. Rev., **105**, 1242, 1957.
17. J. F. Hicks, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1000, 1938.
18. K Clusius, Y. Vangren, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 4684, 1930.
19. N. Sukampf, Z. anorgan. Chem., **195**, 345, 1931.
20. J. S. Anderson, J. Chem. Soc., 841, 1943.
21. P. Harteck, Z. phys. Chem., **134**, 1, 1928.
22. G. Gibson, Dissertation, Berlin, 1911.
23. W. Wartenberg, Z. Electrochem., **19**, 482, 1913.
24. C. Coleman, A. Egerton, Philos. Trans. Roy. Soc., A, **234**, 177, 1935.
25. А. П. Любимов, Ю. Н. Любитов, «Обработка стали и сплавов», М., Институт стали. Сб., № 36, 191, 1957.
26. Ю. И. Островский, Н. П. Пенкин, Оптика и спектроскопия, 4, 1958.
27. J. Drowart, R. Honig, Bull. Soc. chim., Belges, **66**, 411, 1957.

---

## DETERMINATION OF THE HEATS OF SUBLIMATION OF METALS BY ANOMALOUS DISPERSITY MEASUREMENTS WITH THE AID OF ROZHDESTVENSKII'S METHOD. THE THERMODYNAMIC PROPERTIES AND HEATS OF SUBLIMATION OF GALLIUM, INDIUM AND THALLIUM.

***L. V. Gurvich** (Moscow)*

Summary

It has been shown that presenting the results of measurements of $Nf$ by Rozhdestvenskii's method in the form of $R\ln Nf/T = A - B/T$ one may determine with high accuracy the heats of sublimation of metals at 0° K if the thermodynamic properties of the metals in the condensed and gaseous states are known. This procedure was applied in determining the heats of sublimation of gallium, indium and thallium on the basis of published data for $Nf$. It has been found that $\Delta H_0^\circ(Ga_{gas}) = 59.0 \pm 1.0$ kcal/g. atom, $\Delta H_0^\circ(In_{gas}) = 57.7 \pm 0.6$ kcal/g. atom and $\Delta H_0^\circ(Tl_{gas}) = 43.15 \pm 0.25$ kcal/g. atom. The thermodynamic functions of metals in the gaseous state were calculated by statistical methods, in the solid and liquid state on the basis of known values of heat capacities.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 8

# ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТВЕРДОЙ ОКИСИ СВИНЦА МЕТОДОМ ПОТОКА

*Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Фирсова и Е. П. Исакова*

В нашей работе [1] по определению давления пара PbO методами испарения с открытой поверхности и из эффузионной камеры в вакуум были получены две серии результатов, недостаточно согласующихся между собой, и сильно отличающихся от лучших литературных данных [2].

Опыты по испарению с открытой поверхности образца были проведены в интервале температур 887—1043°K, т. е. в области более низких давлений и температур, нежели в работе [2]. Поэтому при наличии всего трех измерений в работе [2] трудно сравнивать эти данные с результатами наших опытов. Температурный интервал эффузионных измерений почти совпадал с интервалом температур и давлений в опытах [2], однако и в этом случае сопоставление данных обоих работ затруднительно, поскольку экспериментальные значения имеют большой разброс.

Для подтверждения правильности наших данных мы провели дополнительные измерения давления пара твердой окиси свинца методом потока в интервале температур, включающем и температуры измерения работы [2].

## Экспериментальная часть

Опыты проводились с препаратом окиси свинца, содержавшим не менее 99,95% PbO, спектральным анализом в препарате были обнаружены следы Ag и Cu. По данным рентгенографического анализа, проведенного для свежеприготовленного образца и образцов, подвергнутых нагреванию, препарат являлся ромбической модификацией окиси свинца.

Установка, на которой производились опыты, была предварительно прокалибрована измерением давления пара хлористого калия. Она состояла из кварцевой или фарфоровой трубки, соединенной с системами очистки и осушки тока газа носителя, газометра системы Патрикеева и трубчатой печи. Фарфоровая или кварцевая трубка со шлифом диаметром 25 *мм* и длиной 650 *мм* внутри на половину длины обертывалась платиновой фольгой для предотвращения взаимодействия пара окиси свинца с кварцем и фарфором, что могло повести к искажению результатов. Для уменьшения влияния газовой диффузии на результаты измерений давления пара методом потока в трубки вставлялись платиновые диафрагмы с отверстиями, площадь которых была порядка 0,2 *см*$^2$. Трубка соединялась с остальными частями системы шлифом или вакуумной резиной на пицеине так плотно, что поправка, учитывающая потерю газа носителя за счет недостаточной герметичности прибора, не превышала 1%.

Печь, в которую вставлялась трубка, нагревалась хорошо стабилизованным током до заданной температуры, которая поддерживалась постоянной в течение всего эксперимента с точностью до $\pm$ 0,5°.

После нагрева трубки в нее вставлялась взвешенная платиновая лодочка с веществом. Когда температура лодочки становилась равной температуре печи, через трубку пускался ток газа-носителя (начало экспозиции). Температура измерялась Pt — PtRh термопарой, прокалиброванной непосредственно в приборе в условиях опыта. Термопара подводилась непосредственно к лодочке с веществом. Объем прошедшего газа измерялся газометром УРСП-1, которым автоматически поддерживалась постоянная скорость прохождения газа и его давление. Газ, подаваемый в систему, предварительно проходил через ряд U-образных трубок, заполненных осушителями (ангидроном, $P_2O_5$, $CaCl_2$).

Работа проводилась с током чистого кислорода, воздуха и азота, при этом в случае работы с азотом производилась дополнительная очистка свежеприготовленной суспензией $Mn(OH)_2$ в воде и пропусканием над накаленной медной стружкой. Кроме того, ток азота насыщался для предотвращения восстановления и разложения окиси парами свинца.

По окончании экспозиции ток газа прерывался, и лодочка вынималась из трубки, охлаждалась в эксикаторе и взвешивалась. По разности весов лодочки до и после экспозиции определялось количество испарившейся окиси. В ряде опытов проводилось также определение количества конденсата пара, собранного на приемнике, представлявшем собою U-образный сосуд с тонкими стенками, охлаждаемый жидким азотом. Из данных по количеству испарившейся окиси свинца и прошедшего газа-носителя рассчитывалось отношение числа молей окиси свинца к числу молей газа-носителя $q_v$. Далее для каждой температуры строился график зависимости $q_v$ от скорости тока газа $v$ и экстраполяцией к нулевой скорости газа находилось значение $q_0$. Давление пара вычислялось по формуле:

$$p_{PbO} = p_г q_0,$$

где $p_{PbO}$ — парциальное давление пара окиси свинца и $p_г$ — давление газа-носителя.

Полученные величины давления пара окиси свинца приведены в таблице. Значения давления пара окиси свинца очень близки к величинам, рассчитанным из данных одной серии эффузионных измерений и особенно из результатов опытов по испарению с открытой поверхности. Отличия столь незначительны, что находятся в пределах ошибок опытов.

Данные измерений с открытой поверхности и результаты измерений методом потока были обработаны вместе и из них методом наименьших квадратов найдено уравнение

$$\lg p_{атм} = 8{,}7002 - \frac{13858}{T}. \quad (1)$$

Отсюда по наклону прямой $\Delta H_{1000} = 67{,}4$ *ккал/моль*.

Из данных по давлению пара и значений Ф′-потенциалов, представленных нам ИГИ АН СССР, были рассчитаны теплоты сублимации при 0°К (см. таблицу).

**Давление насыщенного пара твердой окиси свинца**

| $T$°, *К* | Газ-носитель | $p_г$, *мм* рт. ст. | $q_0$ | $p_{PbO}$, *мм* рт. ст. | $\lg p_{PbO}$, *мм* рт. ст. | ΔФ′ | $\Delta H_0^\circ$ *ккал* | $\Delta \overline{H}_0^\circ - \Delta H_0^\circ$ *ккал* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1055 | Кислород | 743 | $2{,}15 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}600 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},2040$ | 38,7185 | 63,4241 | 0,0105 |
| 1061 | Воздух | 758 | $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ | $9{,}477 \cdot 10^{-3}$ | $\bar{3},9763$ | 38,6982 | 64,8687 | 1,4550 |
| 1065 | Кислород | 748 | $3{,}16 \cdot 10^{-5}$ | $2{,}370 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},3747$ | 38,6846 | 63,1661 | 0,2476 |
| 1072 | Воздух | 741 | $4{,}57 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}390 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},5302$ | 38,6610 | 62,7845 | 0,6292 |
| 1073 | » | 740 | $6{,}31 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}670 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},6694$ | 38,6575 | 62,1559 | 1,2578 |
| 1075 | Кислород | 741 | $4{,}37 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}240 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},5105$ | 38,6507 | 63,0460 | 0,3677 |
| 1083 | Азот | 738 | $5{,}50 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}060 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},6085$ | 38,6236 | 63,0002 | 0,4135 |
| 1087 | Кислород | 745 | $6{,}30 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}690 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},6712$ | 38,6101 | 62,9063 | 0,5074 |
| 1095 | Азот | 734 | $5{,}50 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}040 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},6064$ | 38,5829 | 63,6642 | 0,2505 |
| 1101 | Кислород | 750 | $5{,}16 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}870 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},5877$ | 38,5669 | 64,0897 | 0,6760 |
| 1107 | Азот | 736 | $6{,}61 \cdot 10^{-5}$ | $4{,}860 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},6866$ | 38,5729 | 63,9446 | 0,5309 |
| 1115 | Воздух | 742 | $1{,}10 \cdot 10^{-4}$ | $8{,}162 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},9118$ | 38,5794 | 63,2651 | 0,1486 |
| 1136 | Азот | 745 | $1{,}26 \cdot 10^{-4}$ | $9{,}394 \cdot 10^{-2}$ | $\bar{2},9728$ | 38,5980 | 64,1606 | 0,7469 |
| 1149 | Воздух | 746 | $2{,}14 \cdot 10^{-4}$ | 0,1600 | $\bar{1},2040$ | 38,6097 | 63,6929 | 0,2792 |
| 1153 | » | 745 | $3{,}16 \cdot 10^{-4}$ | 0,2350 | $\bar{1},3711$ | 38,6132 | 63,0370 | 0,3767 |
| | | | | | | Среднее | 63,414± | 0,459 |

Следует сказать, что ошибки при измерении давления пара методом потока весьма велики (не менее 20%). Их основной причиной является экстраполяция к нулевой скорости, которая затруднительна вследствие того, что зависимость $q_v$ от $v$ не является строго линейной в широком интервале скоростей, причем наибольшие отклонения наблюдаются в области низких скоростей потока газа-носителя. Эти отклонения от линейной зависимости наблюдались в работах целого ряда авторов [3,4] и объяснялись ими

прежде всего термодиффузией пара. Попытки исключить влияние термодиффузии экстраполяцией результатов измерений к бесконечно большим скоростям потока [3] могут быть допущены только при использовании образцов с очень большими поверхностями испарения, для которых достижение насыщения газа-носителя парами исследуемого вещества возможно даже при сравнительно больших скоростях потока, при которых диффузия ничтожна.

В обычных условиях эксперимента более правильной является, по-видимому, экстраполяция к нулевой скорости, а влияние термодиффузии должно быть уменьшено введением в прибор диафрагмы. Учет влияния термодиффузии путем введения поправок при расчете очень сложен, так как коэффициент термодиффузии является функцией концентрации вещества в газе, а концентрация в свою очередь сильно зависит от скорости потока. Следовательно, зависимость $q_v$ от скорости потока газа является не только зависимостью степени насыщения потока газа паром исследуемого вещества, как предполагается при линейной графической экстраполяции к нулевой скорости, но и должна учитывать зависимость коэффициента термодиффузии от скорости потока. При недооценке влияния термодиффузии на результаты определения давления пара методом потока получаются завышенные результаты, а эта недооценка свойственна многим работам.

## Выводы

1. Методом потока с применением в качестве газа-носителя кислорода, азота и воздуха измерено давление пара твердой окиси свинца в интервале температур 1055—1153° K.

2. Дано уравнение (1), характеризующее зависимость давления пара окиси свинца от температуры.

3. Из данных по давлению пара твердой окиси свинца и термодинамических потенциалов рассчитаны величины стандартной теплоты сублимации окиси свинца при 0°K (63,42 ± 0,02).

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
19.IX.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Фирсова, Е. П. Исакова, Ж. физ. химии, 34, 1200, 1960.
2. E. Feiser, Metal Erz., 26, 269, 1929.
3. H. Braune, Z. anorgan. Chem., 111, 109, 1920.
4. N. Tombs, A. Welch, J. Iron and Steel Inst., 172, 69, 1952.

---

## SATURATED VAPOR PRESSURE MEASUREMENTS OF SOLID LEAD OXIDE BY THE FLOW METHOD

*An. N. Nesmeyanov*, *L. P. Firsova* and *E. P. Isakova* (*Moscow*)

### Summary

The vapor pressure of 99.5% lead oxide (massicot) has been measured over the temperature range 1055—1153°K by a flow method. Oxygen, air and nitrogen were used as carrier gases. The determinations were made from the weight loss of a platinum boat containing the substance, the boat being placed in a platinum foil lined porcelain tube heated in a tubular oven. The results obtained are given by the equation:

$$\log\ p = 8.7002 - 13858/T.$$

It follows from the slope of the straight line that $\Delta H_{1000} = 67.4$ kcal/mole.

From the data on the vapor pressure and thermodynamic potentials the value was obtained for the standard heat of sublimation of lead oxide at 0°K ($\Delta H$ — 63.414 ± 0.459 kcal/mole).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНИМИН — ВОДА

## IV. ОБЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ ПАРА

*И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. П. Смирнов*

Из термодинамики критических явлений известно [1], что критическая изотерма-изобора химического потенциала (парциального давления) компонента двойного раствора ($\mu$ — $N$) является кривой нечетного порядка и имеет в критической точке точку перегиба с горизонтальной касательной. Такого же типа кривой является, конечно, и изотерма общего давления пара ($P$ — $N$) над двойным раствором. Поэтому на критической изотерме общего давления, так же как и на изотермах химического потенциала и парциального давления, имеется почти горизонтальный участок, где давление пара практически не зависит от состава раствора.

Влияние критической точки распространяется в гомогенной области на широкий интервал составов и температур. Даже при значительном удалении от критической точки изотермы общего давления все еще сохраняют большие участки, где общее давление пара очень мало меняется с изменением состава раствора.

Проводя исследование термодинамики двойных растворов вблизи критической точки на примере системы гексаметиленимин — вода, имеющей нижнюю критическую точку (68,1° и 24,8 вес. % гексаметиленимина [2]), авторы измерили и общее давление пара над растворами различных составов в интервале температур от 40 до 74°.

### Экспериментальная часть

Общее давление пара было измерено методом изотенископа [3]. Давление пара в этом методе измеряется по компенсирующему его давлению воздуха. В качестве нуль-прибора используется U-образный ртутный манометр, являющийся частью изотенископа и погружаемый вместе с резервуаром для исследуемого раствора в термостат (рис. 1). Главным преимуществом такого метода исследования давления является то, что паровое пространство здесь может иметь малый объем и что пары находятся при той же температуре, что и исследуемая жидкость.

Изотенископ (рис. 2), изготовленный из стекла пирекс, состоит из резервуара *1* для исследуемого вещества, манометра изотенископа *2*, играющего роль нуль-прибора, грушевидного отростка *3* и соединительной трубки *4*, заканчивающейся краном и шлифом. В резервуаре *1* имеется оплавленная стеклом железная мешалка *5*, которая может передвигаться вверх и вниз при помощи надетого на резервуар кольцевого постоянного магнита. Так как исследования проводились с растворами (а не с чистыми веществами) вблизи критической точки, то для установления равновесия совершенно необходимо, как это не раз указывалось, энергичное перемешивание.

Изотенископ *1* (рис. 1) соединительной трубкой *2* сообщался с измерительной частью установки. Измерительный ртутный манометр *3* был закрытого типа. Для уменьшения ошибок из-за остаточного давления при предварительной откачке манометра закрытое колено заканчивалось шаром емкостью 0,5 *л*. Перед заполнением манометра ртутью, которая окончательно дегазировалась в резервуаре манометра, стекло манометра подвергалось тренировке при прогреве его в течение нескольких часов. Для уменьшения ошибки измерений из-за изменения температуры воздуха в период измерений манометр был защищен листами органического стекла. Температура ртути в трубках манометра принималась равной температуре ртути в пробирке, подвешенной на шкале манометра.

Ртутным манометром измеряют давление воздуха, компенсирующее давление пара жидкости. Воздух подавали очень медленно через вентиль-натекатель *4*. Для более

лавного измерения давления при подаче воздуха в пространство между измерительным манометром и манометром изотенископа в систему был включен буферный сосуд емкостью $\sim 3$ *л*. Поступавший в установку воздух предварительно осушался хлористым кальцием и проходил через ватный фильтр. Такие меры обеспечивали сохранение чистоты поверхности ртути в течение длительного времени.

Если в систему подавали воздуха больше, чем нужно для выравнивания уровней ртути в манометре изотенископа, то часть его можно было перевести в другой буферный сосуд, предварительно эвакуированный и отключенный на время измерений от установки.

Водяной термостат с подогревателями, холодильником, мешалкой и толуоловым терморегулятором позволял поддерживать температуру постоянной с точностью

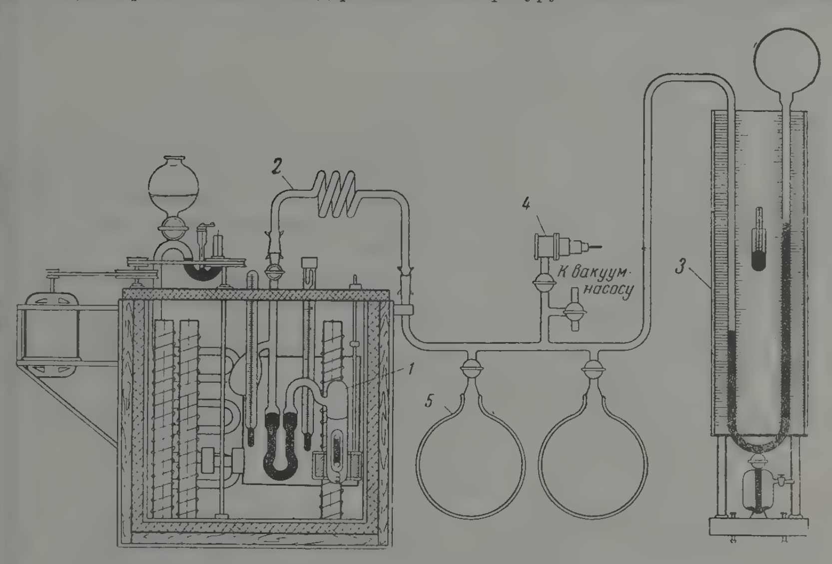



Рис. 1. Установка для исследования общего давления пара

$\pm$ 0,01°. За постоянством температуры наблюдали по метастатическому термометру ценой деления 0,01°. Температуру опыта определяли по нормальному термометру с ценой деления 0,1°, погруженному в термостат рядом с изотенископом. Измерения температуры и измерения уровней ртути в манометре изотенископа производили катетометром через смотровое окно термостата.

Равновесие в системе гексаметиленимин — вода очень чувствительно даже к следам двуокиси углерода. Поэтому заполнение изотенископа раствором и ртутью производили в камере, непрерывно продуваемой чистым азотом.

Наполнение изотенископа производили следующим образом: в грушу *3* (рис. 2) изотенископа наливали исследуемый раствор и дегазировали его, попеременно замораживая (при откачке) и отогревая (при закрытом кране изотенископа). Затем, повернув изотенископ, раствор переливали в резервуар *1* (рис. *2*). Заморозив раствор, перегоняли туда же и оставшиеся в груше и в соединительных трубках капли жидкости. После этого в грушу *3* заливали ртуть. Затем производили окончательную дегазацию раствора в резервуаре и ртути в груше (при замороженном растворе). Остаточное давление в изотенископе было порядка 0,08—0,10 *мм* рт. ст. После дегазации ртуть переливали из груши в манометр изотенископа, и прибор устанавливали в термостат. Такая методика заполнения изотенископа и дегазации раствора позволяла работать с заданным составом смеси.

Заполненный и установленный в термостат изотенископ сообщали с измерительной системой, которую после этого эвакуировали. В термостате устанавливали заданную температуру, при которой в течение 20—30 мин. перемешивали раствор в резервуаре изотенископа (до установления равновесия). После этого в систему подавали воздух, выравнивая уровни ртути в манометре изотенископа. Катетометром измеряли положение вершин и оснований менисков в обоих коленах манометра. На измерительном манометре измеряли положение вершин и оснований менисков по отношению к ближайшему делению шкалы. Во избежание ошибок из-за параллакса при измерении катетометром значительных длин разница в уровнях ртути измерялась не непосредственно, а по сумме откалиброванных предварительно делений шкалы. В непосредственно измеренное давление пара вносили поправки на капиллярную депрессию ртути

в трубках манометра, на ускорение и на температуру ртути в трубках манометра, приводя ее к 0°.

Установка и методика работы были проверены определением давления пара бидистиллята, причем полученные данные совпали в пределах ошибки опыта (до 0,15 *мм* рт. ст.) с литературными данными [4].

Общее давление пара было измерено над растворами семи составов. Погрешность определений составляла 0,10—0,20 *мм* рт. ст. По графикам $\lg P - 1/T$ полученные данные были интерполированы на целочисленные значения температуры (табл. 1), и построена $P - x$ диаграмма (рис. 3).

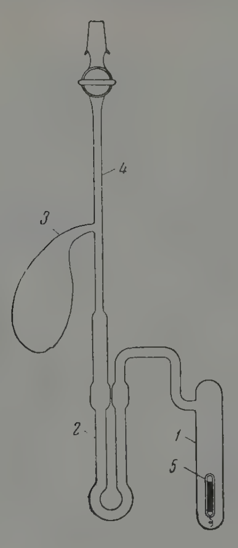



Рис. 2. Изотенископ

Рис. 3. $P - x$ диаграмма для системы гексаметиленимин — вода: *1* ~ 40°; *2*—50°; *3*—55°; *4*—60°; *5*—65°; *6*—68,09°; *7*—70°, *8*—72° и *9*—75°

Для построения пограничной кривой на этой диаграмме (табл. 2) были использованы данные о равновесии жидкость — жидкость в этой системе [2].

Таблица 1

**Общее давление пара над растворами гексаметиленимина (ГМИ) в воде, *мм* рт. ст.**

**(интерполированные данные)**

| Состав, вес. % ГМИ | Температура, °C | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 40 | 50 | 55 | 60 | 65 | 68,1 | 70 | 72 | 73 |
| 5 | 60,2 | 102,2 | 131,2 | 167,1 | 211,0 | 242,7 | 265,2 | 290,1 | 304,2 |
| 10 | 60,9 | 104,0 | 133,3 | 169,1 | 214,3 | 246,8 | 269,0 | 294,4 | |
| 15 | 61,0 | 104,1 | 133,5 | 170,0 | 214,8 | 247,5 | | | |
| 20 | 61,0 | 104,2 | 133,6 | 170,1 | 214,9 | 247,6 | | | |
| 25 | 61,1 | 104,2 | 133,6 | 170,2 | 215,0 | 247,6 | 269,1 | 294,6 | 308,5 |
| 30 | 61,1 | 104,3 | 133,7 | 170,3 | 215,1 | 247,6 | | | |
| 35 | 61,2 | 104,3 | 133,8 | 170,4 | 215,2 | 247,7 | | | |
| 40 | 61,2 | 104,4 | 133,9 | 170,5 | 215,3 | 247,9 | 269,3 | | |
| 45 | 61,3 | 104,5 | 134,0 | 170,6 | 215,4 | 248,1 | 269,8 | 294,9 | 308,6 |
| 50 | 61,3 | 104,6 | 134,1 | 170,7 | 215,5 | 248,2 | 270,1 | 295,2 | 308,8 |
| 55 | 61,4 | 104,7 | 134,2 | 170,8 | 215,6 | 248,3 | 270,3 | 295,4 | 308,9 |

Критическая изотерма $P - x$ в критической точке имеет точку перегиба с горизонтальной касательной (рис. 3). Почти горизонтальный участок на изотермах, ниже критической, сохраняется при всех изученных нами температурах. Следовательно, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что влияние особенностей критической точки распространяется на широкую область температур и составов. Термодинамическое обсуждение наблюденных фактов будет приведено в последующих статьях.

Таблица 2

**Общее давление пара на пограничной кривой системы гексаметиленимин — вода, *мм* рт. ст. (интерполированные данные)**

| Температура, °C | Состав фаз, вес. % ГМИ: верхняя | Состав фаз, вес. % ГМИ: нижняя | Давление пара |
|---|---|---|---|
| 68,1 | 24,8 | | 247,6 |
| 69,0 | 33,5 | 16,5 | 258,0 |
| 70,0 | 36,8 | 13,8 | 269,0 |
| 71,0 | 39,0 | 11,8 | 282,6 |
| 72,0 | 40,9 | 10,4 | 294,6 |
| 73,0 | 42,4 | 9,4 | 308,5 |

## Выводы

1. Методом изотенископа измерено общее давление пара над растворами гексаметиленимин — вода вблизи критической точки растворения (от 0 до 74° и от 4 до 55 вес. % гексаметиленимина).

2. Построена $P - x$ диаграмма для гомогенной и гетерогенной областей системы.

3. Влияние особенностей поведения веществ вблизи критической точки распространяется на широкую область температур и составов.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
26.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Ж. физ. химии, 29, 1087, 1955.
2. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Ю. В. Цеханская, Л. Р. Линшиц, Ж. физ. химии, 33, 1484, 1959.
3. A. Smith, A. W. Mensies, J. Amer. Chem. Soc., 32, 1412, 1910.
4. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabell., II, 1316, 1933.

---

## CRITICAL PHENOMENA IN THE SYSTEM HEXAMETHYLENIMINE — WATER

*I. P. Krichevskii, N. E. Khazanova* and *L. P. Smirnov* (*Moscow*)

Summary

The total vapor pressure over hexamethylenimine — water solutions in the vicinity of the critical point has been measured by the isoteniscope method. A plot of the $P$—$x$ diagram for the homogeneous and heterogeneous regions of the system has been made. It has been shown that the effect of the specific behavior of a substance in the neighborhood of the critical point extends over a large region of temperatures and compositions.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ФИЗИКО-ХИМИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

## X. ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА СОСУДА НА ВЫХОД ОКИСИ АЗОТА ПРИ ВЗРЫВНОМ ОКИСЛЕНИИ АЗОТА В СМЕСЯХ С ОЗОНОМ

*Б. В. Страхов, В. П. Лебедев и Н. И. Кобозев*

А. Г. Элькенбард, Р. И. Генкина и М. В. Поляков [1,2] изучали влияние размеров взрывного сосуда на выход окиси азота при взрывах смесей азот + кислород + горючее. Они показали, что выход NO проходит через максимум с увеличением диаметра сосуда*. Такой характер зависимости выхода NO от диаметра авторы объяснили тем, что цепной механизм, имеющий место в сосудах небольшого диаметра, сменяется тепловым. Впоследствии [3] было показано, что описанную выше зависимость от диаметра можно объяснить с точки зрения тепловой теории.

Настоящая работа имела своей целью изучение зависимости выхода NO от диаметра при взрывах озоно-азотных смесей в цилиндрических

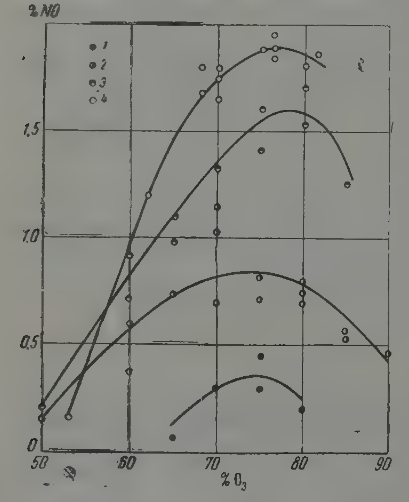



Рис. 1. Зависимость выхода NO от концентрации озона для сосудов различных диаметров: *1* — *d* — 10 *мм*; *2* — *d* — 22 *мм*; *3* — *d* — 31 *мм*; *4* — *d* — 44 *мм*

стеклянных сосудах. Для работы была использована установка, описанная в нашей первой работе [4]. Анализы конечной смеси проводились с использованием озонированного кислорода для окисления $NO_2$ [5].

Зависимость выхода окиси азота от концентрации озона для сосудов четырех различных диаметров (10, 22, 31, 44 *мм* при длине 630 *мм*) при начальном давлении 150 *мм* рт. ст. показана на рис. 1. Максимальный выход NO, соответствующий для всех сосудов смесям 70—80% содержаниям $O_3$, с увеличением диаметра сосуда от 10 до 44 *мм* растет от 0,4 объемн. % до значений, близких к 2%. На рис. 2 показаны кривые выхода NO в зависимости от диаметра сосуда для смесей с различными концентрациями $O_3$. Рост выхода NO с диаметром при $d > 30$ *мм* замедляется. При этом замедление тем заметнее, чем выше концентрация $O_3$. К сожалению,

* Авторы наблюдали максимум также и на кривой зависимости выхода NO от длины цилиндрического сосуда, причем, начиная с некоторого значения, выход не менялся с увеличением длины.

рочность стеклянных сосудов не позволила произвести опыты при больших диаметрах. Экстраполируя приведенные кривые, можно предположить, го выход NO будет достигать максимального значения при тем большем

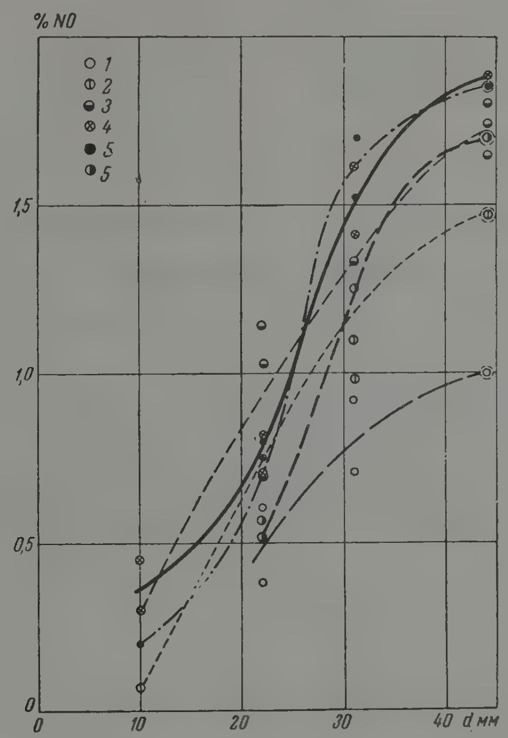



**Рис. 2.** Зависимость выхода NO от диаметра сосуда для смесей с различным содержанием озона: *1* — 50% $O_3$; *2*—65% $O_3$; *3*—70% $O_3$; *4*—75% $O_3$; *5*—80% $O_3$; *6*—85% $O_3$ (пунктиром отмечены точки, полученные интерполированием по кривым рис. 1)

аметре, чем меньше концентрация озона в смеси. Однако это предположние требует экспериментальной проверки с использованием металлиских сосудов.

## Выводы

1. Изучена зависимость выхода NO от диаметра сосуда при взрывах оно-азотных смесей в стеклянных сосудах при начальном давлении 50 *мм* рт. ст. Показано, что в интервале концентраций от 50 до 90% $O_3$ ход NO растет с диаметром для всех концентраций, причем максимальй выход меняется от 0,4 до 1,95% при изменении диаметра сосуда от 10 44 *мм*.

2. Рост выхода NO с диаметром замедляется при приближении к = 44 *мм* тем сильнее, чем выше концентрация $O_3$ в смеси.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 8.X.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Элькенбард, Р. И. Генкина, М. В. Поляков, Ж. физ. химии, 13, 464, 1939.
2. М. В. Поляков, Р. И. Генкина, Ж. физ. химии, 13, 1411, 1939.
3. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.
4. Н. И. Кобозев, В. П. Лебедев, Б. В. Страхов, Г. И. Зыкова, Ж. физ. химии, 31, 2547, 1957.
5. Б. В. Страхов, В. П. Егоров, В. П. Лебедев, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 34, 1960.

---

## PHYSICAL CHEMISTRY OF CONCENTRATED OZONE

### X. EFFECT OF VESSEL DIAMETER ON NITRIC OXIDE YIELD IN THE EXPLOSIVE OXIDATION OF NITROGEN MIXTURES WITH OZONE

***B. V. Strakhov*, *V. P. Lebedev* and *N. J. Kobozev*** *(Moscow)*

Summary

The relation between the NO yield and the vessel diameter during explosion of ozone-nitrogen mixtures in glass vessels at initial pressures up to 150 mm. Hg has been investigated. Over the $O_3$ concentration range 50 to 90% the NO yield increases with the vessel diameter, the maximum yield changing from 0.4 to 1.95% with change in the diameter from 10 to 44 mm. The increase is retarded when $d$ approaches 44 mm, the retardation being the more pronounced the higher the $O_3$ concentration in the mixture.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 8

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

## XI. КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ОСНОВАНИЙ В МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ. СОПОСТАВЛЕНИЕ СИЛЫ ОСНОВАНИЙ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Н. А. Измайлов и Т. В. Можарова*

В предыдущей работе было показано, что 90%-ная смесь ацетона с во-ой и безводный ацетон обладают дифференцирующим действием на силу снований различной природы. Влияние этих растворителей интересно опоставить с влиянием на их силу гидроксилсодержащих растворите-ей —спиртов. Так как известно, что спирты дифференцируют силу кислот ], хотя и в меньшей мере, чем ацетон, то можно ожидать, что в спиртах будет изменяться относительная сила оснований разных групп.

Константы диссоциации большого числа оснований в метиловом и эти-овом спиртах были получены Гольдшмидтом с сотрудниками [2, 3] из нных об электропроводности. Систематическое исследование констант иссоциации ряда первичных ароматических аминов в метаноле и этаноле лектрофотометрическим методом предприняли Кильпатрик и Арен-ерг [4]. Их данные заметно отличаются от данных Гольдшмидта. Ве-оятно, это объясняется различной методикой измерения, а также тем, то Кильпатрик и Аренберг при определении индикаторных констант е приняли во внимание коэффициентов активности хлористого водорода метиловом спирте.

Константы диссоциации некоторых органических оснований в спиртах ыли получены также рядом других авторов [5—7]. Однако литератур-ые данные вследствие их ограниченности не дают возможности судить величине и характере влияния спиртов на силу оснований разной при-оды, так как в большинстве работ изученные основания относятся толь-о к двум группам — производным пиридина и первичным ароматическим минам. Поэтому в настоящем исследовании было решено пополнить дан-ые о константах диссоциации оснований в метиловом спирте и сравнить олученные результаты с имеющимися в литературе данными для других астворителей.

### Экспериментальная часть

В качестве оснований были выбраны диэтиланилин, диметиланилин, иридин, пиперидин, α-пиколин, кодеин, наркотин, папаверин, морфин, ифениламин. Растворитель и исследуемые вещества были тщательно чищены. Их чистота проверялась по совпадению температур кипения и лавления с литературными данными. Мы воспользовались описанной анее методикой определения констант диссоциации из электродвижущей илы цепи с переносом, со стеклянными электродами в качестве индика-орных:

| стеклянный электрод | $B_x m$ / $HCl\,m$ | $B_{ст} m$ / $HCl\,m$ | стеклянный электрод |
|---|---|---|---|

онцентрации полунейтрализованных растворов стандартного ($B_{ст}$) и сследуемого ($B_x$) оснований были одинаковы. В работе Н. А. Измайлова А. М. Александровой [8] показано, что в метиловом спирте стеклянный лектрод вполне пригоден для измерения активности водородных ионов т pH = 2 до pH = 12, т. е. в изучаемой нами области. Измерения ве-

Таблица 1

**Константы диссоциации оснований в метиловом спирте**

| Основание | $pK_B$ | | $\Delta pK_A$ | $\Delta pK_{осн}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | вода | метанол | | метанол | 90%-ный ацетон |
| Анилин | 9,40 | 10,70 | 1,40 | 1,30 | 6,70 |
| *м*-Толуидин | 9,29 | 10,50 | 1,49 | 1,21 | 6,66 |
| *п*-Толуидин | 8,88 | 10,10 | 1,48 | 1,22 | 6,77 |
| *м*-Cl-анилин | 10,48 | 12,20 | 0,98 | 1,72 | 6,48 |
| *п*-Cl-анилин | 10,00 | 11,80 | 0,90 | 1,80 | — |
| *п*-Br-анилин | 10,09 | 11,90 | 0,89 | 1,81 | 6,85 |
| *о*-Br-анилин | 11,40 | 13,25 | 0,85 | 1,85 | — |
| β-Нафтиламин | 9,88 | 11,15 | 1,43 | 1,27 | — |
| α-Нафтиламин | 10,01 | 11,40 | 1,31 | 1,39 | 6,51 |
| Диметиланилин | 8,90 | 11,50 | 0,10 | 2,60 | 7,59 |
| Диэтиланилин | 7,48 | 9,85* | 0,33 | 2,37 | 7,92 |
| Пиридин | 8,77 | 11,16 | 0,31 | 2,39 | 7,05 |
| α-Пиколин | 8,05 | 10,46 | 0,29 | 2,41 | 6,93 |
| *s*-Коллидин | 6,55 | 8,98 | 0,27 | 2,43 | — |
| Пиперидин | 2,80 | 5,70* | 0,20 | 2,90 | 6,96 |
| Хинальдин | 8,13 | 10,63 | 0,20 | 2,50 | — |
| Кодеин | 6,10 | 8,10* | 0,70 | 2,00 | 6,12 |
| Наркотин | 7,82 | 9,51* | 1,01 | 1,69 | 6,18 |
| Папаверин | 8,10 | 9,78* | 1,02 | 1,68 | 6,00 |
| Морфин | 6,13 | 8,13* | 0,70 | 2,00 | 6,27 |
| Дифениламин | 13,15 | 13,52* | 2,33 | 0,37 | 4,15 |

* Определенные нами значения.

лись при двух концентрациях 0,002 и 0,005 *m*. Хода константы с концентрацией не наблюдалось. Найденные нами значения констант диссоциации диметиланилина, пиридина и α-пиколина совпали с данными Гольдшмидта с точностью до 0,1 pK. Полученные результаты, а также данные Гольдшмидта приведены в табл. 1 и представлены графически в виде зависимости $pK = f(pK_{вода})$ (рис. 1).

В таблице, наряду со значениями констант диссоциации оснований и сопряженных им катионных кислот в метиловом спирте, приведены соответствующие значения $\Delta pK = pK_{неводн} - pK_{вода}$. Для сравнения в ней также даны определенные нами ранее изменения констант диссоциации оснований при переходе от воды к 90%-ному ацетону.

Очевидно, что метиловый спирт оказывает относительно небольшое влияние на константы диссоциации как катионных кислот, так и сопряженных им оснований, несколько уменьшая силу тех и других. Влияние метилового спирта на силу оснований значительно меньше, чем влияние 90%-ного ацетона. Не только изменение абсолютных величин констант диссоциации оснований оказывается меньше в спирте, чем в дифференцирующих растворителях, но также и относительное изменение констант диссоциации для различных групп. Так, на рис. 1 расстояние по ординате между прямыми для алкалоидов и производных пиридина составляет всего 0,5—0,8 единицы pK, в то время как для ацетона эти прямые отстоят друг от друга по ординате на величину 1,3—1,6 единицы pK.

В метиловом спирте совсем не наблюдается изменения относительной силы третичных ароматических аминов и пиридиновых оснований, которое имеет место в ацетоне и его смесях с водой. Вероятно, это вызывается тем, что молекулы спирта могут быть как донорами, так и акцепторами протонов, в отличие от молекул ацетона, которые обладают только протоно-акцепторными свойствами. Сольватация ионов и молекул третичных

ароматических аминов и пиридиновых оснований за счет водородных связей с участием протона гидроксильной группы спирта нивелирует различия, обусловленные разной природой ароматического и гетероциклического колец, лежащих в основе молекул оснований этих двух групп. Вслед-

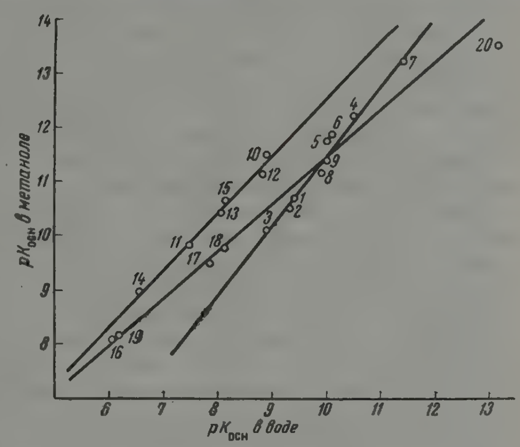



Рис. 1. Зависимость $pK_{осн}$ в метиловом спирте от $pK_{осн}$ в воде: *1* — анилин; *2* — *м*-толуидин; *3* — *n*-толуидин; *4* — *м*-Cl-анилин; *5* — *n*-Cl-анилин; *6* — *n*-Br-анилин; *7* — *о*-Br-анилин; *8* — β-нафтиламин; *9* — α-нафтиламин; *10* — диметиланилин; *11* — диэтиланилин; *12* — пиридин; *13* — α-пиколин; *14* — *s*-коллидин; *15* — хинальдин; *16* — кодеин; *17* — наркотин; *18* — папаверин; *19* — морфин; *20* — дифениламин

ствие этого на рис. 1 точки для пиридиновых оснований и третичных ароматических аминов ложатся на одну прямую.

**Сила оснований в неводных растворителях.** Полученные нами результаты, а также литературные данные позволяют произвести сопоставление констант диссоциации оснований в различных растворителях. Влияние химической природы растворителей и их физи-

Таблица 2

**pK оснований в различных растворителях**

| Основание | Диэлектрические постоянные | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 78,5 | 90 | 31,5 | 24,3 | 13,0 | 24,0 | 17,69 | 6,13 | 57 |
| | —lg *Pi* | | | | | | | | |
| | 14,0 | 16,7 | 16,7 | 19,5 | 14,55 | 20,3 | 17,86 | 12,0 | 6 |
| | вода | формамид | метанол | этанол | крезол | 90% ацетон | 70% диоксан | уксусная к-та | муравьиная к-та |
| …нилин | 9,40 | 12,6 | 10,70 | 13,80 | 8,10 | 16,10 | 14,98 | — | 0,44 |
| …-Толуидин | 9,29 | — | 10,50 | 13,6 | — | 15,95 | — | — | — |
| …-Толуидин | 8,88 | — | 10,10 | 13,20 | 7,60 | 15,65 | 13,50 | — | — |
| …-Cl-анилин | 10,48 | 13,95 | 12,20 | 15,25 | — | 16,96 | — | 4,68 | — |
| …-Cl-анилин | 10,00 | 13,44 | 11,80 | 14,84 | 8,83 | — | 15,18 | 4,41 | — |
| …-Br-анилин | 10,09 | — | 11,90 | 14,96 | — | 16,94 | — | — | — |
| …-$NO_2$-анилин | 11,40 | — | — | — | — | 17,59 | 16,83 | — | — |
| …-$NO_2$-анилин | 11,96 | — | — | — | — | 17,86 | — | — | — |
| …-Нафтиламин | 10,01 | — | 11,04 | 14,4 | — | 16,52 | — | 4,07 | 0,88 |
| …етиланилин | 9,22 | — | 11,25 | 14,7 | 7,26 | — | — | — | — |
| …тиланилин | 8,89 | — | 10,9 | 15,2 | — | — | — | — | — |
| …иметиланилин | 8,90 | — | 11,5 | 15,1 | 6,18 | 16,48 | — | 3,75 | |
| …иэтиланилин | 7,48 | — | 9,85 | — | — | 15,40 | — | 3,46 | — |
| …иридин | 8,77 | 12,22 | 11,16 | 15,2 | — | 15,82 | — | 3,68 | 0,45 |
| …-Пиколин | 8,05 | — | 10,46 | 13,96 | — | 14,98 | — | — | — |
| …-Br-пиридин | 11,37 | — | — | — | — | 18,15 | — | — | — |
| …иперидин | 2,80 | 5,62 | 5,70 | 6,99 | — | 9,76 | — | 3,58 | — |
| …инолин | 9,20 | — | — | 14,92 | — | 16,20 | — | 3,82 | — |
| …одеин | 6,10 | — | 8,10 | 8,10 | — | 12,32 | — | — | 0,81 |
| …аркотин | 7,82 | — | 9,51 | — | — | 14,30 | — | — | — |
| …апаверин | 8,10 | — | 9,78 | — | — | 14,16 | — | — | — |
| …орфин | 6,13 | — | 8,13 | — | — | 12,40 | — | — | 0,84 |
| …ифениламин | 13,15 | — | 13,52 | — | — | 17,30 | — | — | — |

ческих свойств на силу оснований иллюстрируется данными, приведенными в табл. 2. В табл. приведены константы диссоциации тех оснований, которые изучены в большинстве рассматриваемых растворителей. Из таблицы следует, что сила оснований во всех неводных растворителях, за исключением кислот уксусной и муравьиной [9, 10], ослабляется. Такое уменьшение силы оснований не может определяться величиной диэлектрической постоянной, так как оно наблюдается и в растворителе с большей, чем в воде, диэлектрической постоянной — формамиде [11]. Кроме того, сопоставление констант диссоциации оснований в 90%-ном ацетоне и этаноле показывает, что несмотря на близость величин диэлектрической постоянной в этих растворителях, сила оснований в 90%-ном ацетоне ослабляется значительно больше.

Очевидно, что изменение силы оснований в неводных растворителях определяется в первую очередь химической природой растворителей. В зависимости от химической природы растворителей, в частности их сольватирующей способности, изменяется не только величина констант диссоциации, но даже последовательность в силе оснований.

В метиловом и этиловом спиртах, обладающих высокой сольватирующей способностью в ряду анилин — метиланилин — диметиланилин наиболее сильным основанием является первичный ароматический амин — анилин. При переходе к *м*-крезолу [12] и апротонным растворителям порядок основности меняется на обратный и совпадает с тем, который можно ожидать на основании влияния заместителей. Диэлектрическая постоянная растворителя играет подчиненную, но существенную роль. Низкая диэлектрическая постоянная уксусной кислоты приводит к заметному уменьшению силы оснований по сравнению с их силой в муравьиной кислоте, несмотря на высокую кислотность этого растворителя.

Таблица 3

**Относительные константы диссоциации оснований в различных растворителях (стандарт—анилин)**

| Основания | $pK_{отн} = pK_x - pK_{ст}$ | | | | | | $\Delta pK_{отн}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | вода | спирт метиловый | ацетон | ацетонитрил | хлорбензол | уксусная кислота (стандарт *м*-толуидин) | спирт метиловый | ацетон | ацетонитрил | хлорбензол |
| *м*-Толуидин | —0,11 | —0,20 | —0,23 | — | — | 0,00 | —0,09 | —0,12 | — | — |
| *п*-Толуидин | —0,53 | —0,60 | —0,65 | —0,66 | —0,75 | 0,01 | —0,09 | —0,13 | —0,14 | —0,23 |
| *м*-Cl-анилин | 1,08 | 1,50 | 1,07 | — | 1,00 | —0,64 | 0,42 | —0,01 | — | —0,08 |
| *п*-Cl-анилин | 0,60 | 1,10 | 0,58 | — | 1,00 | —0,37 | 0,50 | —0,02 | — | 0,40 |
| *п*-Br-анилин | 0,69 | 1,20 | — | 1,25 | — | —0,37 | 0,51 | — | 0,56 | — |
| *м*-$NO_2$-анилин | 2,00 | — | 1,95 | 3,07 | — | — | — | —0,05 | 1,07 | — |
| *п*-$NO_2$-анилин | 0,56 | — | 2,40 | — | — | —2,83 | — | —0,16 | — | — |
| α-Нафтиламин | 0,16 | 0,70 | 0,50 | — | — | 0,03 | 0,09 | —0,11 | — | — |
| Метиланилин | —0,18 | 0,55 | — | — | —0,74 | —0,10 | 0,73 | — | — | —0,56 |
| Этиланилин | —0,51 | 0,20 | — | — | —1,43 | —0,25 | 0,71 | — | — | —0,92 |
| Диметиланилин | —0,50 | 0,80 | 1,01 | —1,39 | —1,87 | —0,29 | 1,30 | 1,51 | —0,89 | —1,37 |
| Диэтиланилин | —1,92 | —0,85 | —0,34 | —1,93 | —3,40 | —0,58 | 1,07 | 1,68 | —0,01 | —1,48 |
| Пиридин | —0,63 | 0,46 | 0,15 | — | 2,75 | —0,36 | 1,09 | 0,78 | — | —2,12 |
| α-Пиколин | —1,35 | —0,24 | —0,72 | — | — | —0,41 | 1,11 | 0,63 | — | — |
| α-Br-пиридин | 1,97 | — | 2,71 | — | — | — | — | 0,74 | — | — |
| Пиперидин | —6,60 | —5,00 | —6,32 | —8,42 | — | —0,46 | 1,60 | 0,28 | —1,82 | — |
| Хинолин | —0,20 | — | 0,51 | — | 2,99 | —0,22 | — | 0,71 | — | —2,79 |
| Кодеин | —3,30 | —2,60 | —3,70 | — | — | — | 0,70 | —0,40 | — | — |
| Наркотин | —1,56 | —1,19 | —2,15 | — | — | — | 0,39 | —0,57 | — | — |
| Папаверин | —1,30 | —0,92 | —2,11 | — | — | — | 0,38 | —0,81 | — | — |
| Морфин | —3,27 | —2,57 | —3,65 | — | — | — | 0,70 | —0,88 | — | — |
| Дифениламин | 3,74 | 2,82 | 2,05 | — | — | — | —0,95 | —0,72 | — | — |

Дифференцирующее действие растворителей на силу оснований. Под влиянием неводных растворителей не только изменяется сила оснований, но и соотношение в их силе. В табл. 3 приведены величины $pK_{отн}$ и $\Delta pK_{отн}$, характеризующие дифференцирующее действие растворителей на силу оснований. Из таблицы следует, что

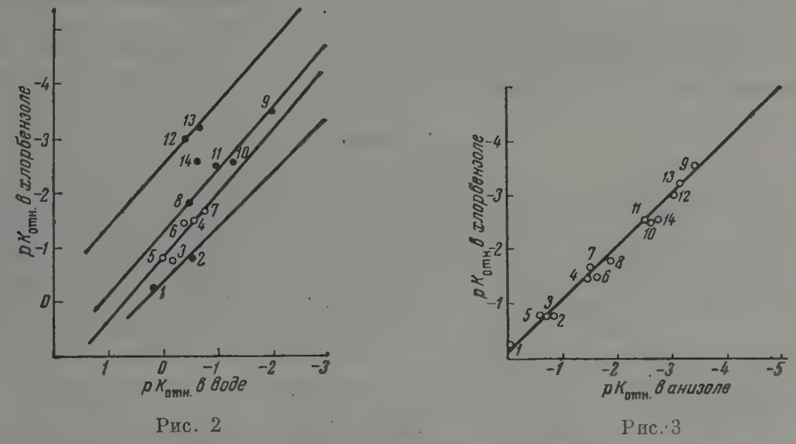



Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $pK_{отн}$ в хлорбензоле от $pK_{отн}$ в воде (стандарт — анилин): *1* — *о*-толуидин; *2* — *п*-толуидин; *3* — метиланилин; *4* — этиланилин; *5* — метил-*о*-толуидин; *6* — этил-*о*-толуидин; *7* — метил-*п*-толуидин; *8* — диметиланилин; *9* — диэтиланилин; *10* — диметил-*о*-толуидин; *11* — диметил-*п*-толуидин; *12* — хинолин; *13* — изохинолин; *14* — пиридин

Рис. 3. Зависимость $pK_{отн}$ в хлорбензоле от $pK_{отн}$ в анизоле (стандарт—анилин): *1* — *о*-толуидин; *2* — *п*-толуидин; *3* — метиланилин; *4* — этиланилин; *5* — метил-*о*-толуидин; *6* — этил-*о*-толуидин; *7* — метил-*п*-толуидин; *8* — диметиланилин; *9* — диэтиланилин; *10* — диметил-*о*-толуидин; *11* — диметил-*п*-толуидин; *12* — хинолин; *13* — изохинолин; *14* — пиридин

наиболее сильным дифференцирующим действием обладают ацетон и ацетонитрил, т. е. растворители, дифференцирующие силу кислот. Гидроксилсодержащие растворители оказывают меньшее дифференцирующее действие. Заметно изменяется соотношение в силе оснований в апротонных растворителях. В кислом же растворителе, уксусной кислоте, сила оснований нивелируется, и величины $pK_{отн}$ близки для оснований различных групп.

Величина константы диссоциации основания в данном растворителе определяется не только свойствами растворителя, но и свойствами растворенного вещества. Для дифференцирования силы оснований большое значение имеет способность в разной мере замещенных аммониевых оснований к образованию водородной связи.

Именно этим обстоятельством в первую очередь обусловлено дифференцирование первичных, вторичных и третичных ароматических аминов. По величине влияния растворителей на силу оснований последние могут быть расположены в следующий ряд: первичные ароматические амины <вторичные<третичные. В этом ряду влияние растворителя сказывается тем меньше, чем большее число водородных связей способны образовывать катионы основания. Такая последовательность в изменении силы оснований наблюдается при переходе от воды к неводным растворителям самой различной природы: спиртам, апротонным и дифференцирующим растворителям. На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость относительных констант диссоциации $pK_{отн}$ в хлорбензоле от относительных констант в воде по данным Бела и Бейлса [13].

Необходимо подчеркнуть, что дифференцирующее действие на силу оснований проявляется при переходе от данного растворителя к растворителю другой химической природы. Если же производить сопоставление констант диссоциации в двух растворителях одной природы, то, как правило, дифференцирующее действие наблюдаться не будет. Действительно, на графике зависимости $pK_{отн}$ в хлорбензоле от $pK_{отн}$ в анизоле имеем одну прямую с углом наклона в 45° (рис. 3).

Различия в энергиях сольватации ионов и молекул, связанные с числом атомов водорода при азоте аминогруппы, не являются единственной причиной, обусловливающей дифференцирующее действие растворителей. При переходе от воды к метанолу изменяется относительная сила не только первичных и третичных ароматических аминов, но также алкалоидов группы изохинолина, а в 90%-ном ацетоне и ацетоне —пиридиновых оснований и алкалоидов, несмотря на то, что молекулы трех последних групп оснований содержат третичный атом азота. Очевидно, что дифференцирующее действие растворителей связано также с различиями в строении молекул оснований и их катионов.

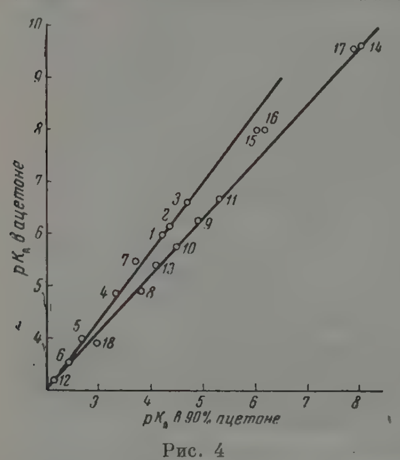



Рис. 4

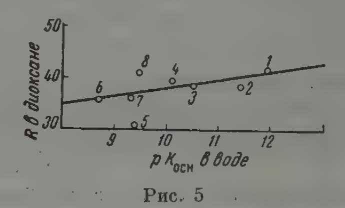



Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $pK_A$ в ацетоне от $pK_A$ в 90%-ном ацетоне: *1* — анилин; *2* — *м*-толуидин, *3* — *п*-толуидин; *4* — *м*-Cl-анилин; *5* — *м*-$NO_2$-анилин; *6* — *п*-$NO_2$-анилин; *7* — α-нафтиламин; *8* — диметиланилин; *9* — диэтиланилин; *10* — пиридин, *11* — α-пиколин; *12* — α-Br-пиридин; *13* — хинолин; *14* — кодеин; *15* — наркотин; *16* — папаверин; *17* — морфин; *18* — дифениламин

Рис. 5. Зависимость рефракции оснований в бензоле от констант диссоциации в воде: *1* — *п*-$NO_2$-анилин; *2* — *м*-$NO_2$-анилин; *3* — *м*-Br-анилин; *4* — *п*-Br-анилин; *5* — анилин; *6* — *п*-толуидин, *7* — метиланилин; *8* — диметиланилин

Подтверждением этому может служить сопоставление силы оснований в безводном ацетоне и его 90%-ной смеси с водой. Как следует из рис. 4, в этом случае на одной прямой располагаются первичные ароматические амины, а на второй — все основания, содержащие третичный атом азота: алкалоиды, производные пиридина и третичные ароматические амины. Благодаря одинаковой химической природе растворителей не наблюдается дифференцирующего действия, обусловленного различным строением молекул оснований и их ионов. Дифференцирование силы первичных и третичных аминов связано с различиями в их способности к образованию водородной связи с протоно-акцепторными молекулами ацетона и протонодонорными молекулами воды в 90%-ном ацетоне.

Различие в энергии взаимодействий катионов оснований с дипольными молекулами растворителей зависит от структуры молекул оснований и характера распределения заряда в ионах. Мерой размера и плотности заряда ионов является их поляризуемость. Величина поляризуемости может быть оценена величинами рефракции ионов, так как рефракция характеризует поляризуемость электронной оболочки ионов и молекул. В литературе имеются данные о молекулярной рефракции ряда ароматических

минов в бензоле и диоксане [14, 15]. Действительно, оказывается, что еличина pK в воде является линейной функцией молекулярной рефракции, причем с ростом рефракции величина pK возрастает, а сила оснований уменьшается (рис. 5). Чем больше делокализация положительного аряда на катионе, тем в меньшей степени изменяется сила оснований при ереходе от растворителя к растворителю.

В соответствии с этим как в ацетоне, так и в метаноле меньше изменяется сила алкалоидов, чем пиридиновых оснований и третичных ароатических аминов.

## Выводы

1. Измерены константы диссоциации пиридина, α-пиколина, пиперина, диэтиланилина, диметиланилина, кодеина, наркотина, папаверина, орфина, дифениламина в метиловом спирте.

2. Показано, что метанол дифференцирует силу оснований, причем зменение силы оснований убывает в ряду: пиридиновые основания, тречные ароматические амины > первичные ароматические амины > алалоиды.

3. На основании сопоставления силы оснований в различных растворителях установлено, что дифференцирующее действие растворителей на илу оснований связано со строением молекул и катионов оснований, а акже числом атомов водорода при азоте аминогруппы.

4. Изменение соотношения в силе оснований зависит также от химических свойств растворителя, в частности его сольватирующей способости.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
11.X.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 24, 321, 1950.
2. H. Goldschmidt, Z. phys. Chem., A 99, 46, 1916.
3. H. Goldschmidt und E. Mathiesen, Z. phys. Chem., A 119, 439, 1926.
4. M. Kilpatrick and C. A. Arenberg, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3812, 1953.
5. L. Goodhue and R. M. Hixon, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1688, 1935.
6. A. G. Ogston, J. Chem. Soc. (London), 1023, 1936.
7. R. B. Mason and M. Kilpatrick, J. Amer. Chem. Soc., 59, 572, 1937.
8. Н. А. Измайлов и А. М. Александрова, Ж. общ. химии, 19, 1403, 1949.
9. Н. П. Дзюба, Диссертация, ХГУ, 1953.
10. А. М. Шкодин, Н. А. Измайлов и Н. П. Дзюба, Ж. аналит. химии, 6, 273, 1951.
11. F. Verchoek, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2577, 1936.
12. J. N. Brönsted, A. Delbanco and A. Tovborg-Jensen, Z. phys. Chem., A 169, 361, 1934.
13. R. P. Bell and J. W. Bayles, J. Chem. Soc., 1518, 1952.
14. G. W. Smith and S. M. Walshaw, J. Chem. Soc., 3217, 1957.
15. A. V. Few and J. W. Smith, J. Chem. Soc., 753, 1949.

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

### XI. DISSOCIATION CONSTANTS OF BASES IN METHYL ALCOHOL. COMPARISON OF THE STRENGTHS OF BASES IN VARIOUS SOLVENTS

***N. A. Izmailov* and *T. V. Mozharova* *(Kharkov)***

Summary

The dissociation constants of pyridine, α-picoline, piperidine, diethylaniline, dim thylaniline, codeine, narcotine, papaverine, morphine and diphenylamine in methyl a cohol have been determined by emf measurements in a circuit with transfer at consta ion strength. Methanol has been shown to differentiate the bases according to their streng which decreases in the following order: pyridine bases, tertiary aromatic amines > prima aromatic amines > alkaloids. From a comparison of the strengths of the bases in differe solvents it has been found that the differentiative action of the latter with respect to t strength of the bases is associated with the structure of the molecules and cations of t bases, as well as with the number of hydrogen atoms at the amino nitrogen. The chan in ratio of the strengths of the bases depends upon the nature of the addition produc formed between the molecules of the base and of the solvent and upon the solvati energy of the ions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА УСЛОВИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*Н. П. Гнусин*

Условие моделирования, установленное при помощи теории подобия, можно сформулировать следующим образом: для того чтобы два электролита, находящиеся в геометрически подобных электролизерах, имели подобные электрические поля, необходимо и достаточно, чтобы функции, выражающие связь между значениями безразмерных поляризуемостей и значениями безразмерных плотностей токов, были одинаковы [1].

Для проверки этого условия выберем электролиты, поляризационные кривые которых выражаются уравнением Тафеля:

$$\eta = b \lg D_n + a. \tag{1}$$

На основании этого уравнения для поляризуемости $\alpha = d\eta/dD_n$ получаем

$$\alpha = \frac{b}{D_n}. \tag{2}$$

Использовав силу тока на ванне $I_0$, удельное сопротивление электролита $\rho$ и некоторый произвольный размер $l_0$ в качестве основных масштабов, получим

$$\frac{\alpha}{\rho l_0} = \frac{b l_0}{\rho I_0 \frac{D_n l_0^2}{I_0}}. \tag{3}$$

Обозначив безразмерную поляризуемость $\alpha/\rho l_0 =$ Э и безразмерную плотность тока $D_n l_0^2/I_0 = Д_n$, на основании (3) будем иметь

$$Э = \frac{b l_0}{\rho I_0 Д_n}. \tag{4}$$

Согласно условию моделирования из уравнения (4) получаем, что для обеспечения электрохимического подобия для электролитов, у которых поляризационные кривые выражаются уравнением Тафеля, необходимо и достаточно выполнения следующего равенства:

$$\frac{b' l_0'}{\rho' I_0'} = \frac{b'' l_0''}{\rho'' I_0''}. \tag{5}$$

Если для моделирования использовать электролит, находящийся в электролизере-образце, то благодаря тому, что $b' = b''$ и $\rho' = \rho''$, в качестве условия подобия получим

$$\frac{l_0'}{I_0'} = \frac{l_0''}{I_0''}. \tag{6}$$

Для плоских электролизеров, т. е. имеющих одинаковую толщину слоя электролита, независимо от размеров, плотность тока выражается равенством $Д_n = D_n l_0 / I_0$, и условие подобия будет иметь вид

$$I_0' = I_0''. \tag{7}$$

Это равенство показывает, что для обеспечения подобия электрических полей в плоских электролизерах с одним и тем же электролитом в образце и в модели достаточно выполнить условие, чтобы силы токов на ваннах были одинаковы.

В нашем опыте для исследования применялась щелевая ванна, устройство которой изображено на рис. 1. Выгодной особенностью щелевой ванны является то, что распределение тока на исследуемом электроде практически не зависит не только от материала, но и от формы и расположения второго электрода. Щель между стенкой ванны и внутренней перегородкой играет роль неполяризующегося точечного электрода.

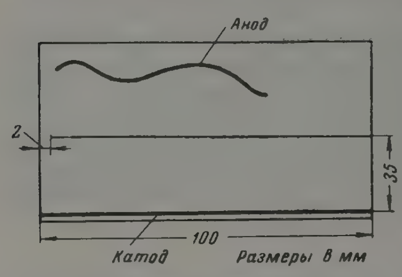


Рис. 1. Схема щелевой ячейки

Оценка подобия электрических полей производилась сравнением распределения относительной плотности тока на электродах в соответствующих ваннах. Плотность тока измерялась при помощи сдвоенного зонда [2], который линией, соединяющей капилляры, располагался нормально к поверхности электрода. Во время электролиза зонд последовательно перемещался вдоль электрода от одного положения к другому, в которых измерялась разность потенциалов между капиллярами.

Одна из использованных нами ванн имела линейные размеры, приведенные на рис. 1. Линейные размеры второй ванны были пропорционально увеличены в восемь раз. Ванны делались из дерева, но облицовывались изнутри вырезанными соответствующей формы кусками стекла, зазоры между которыми тщательно заделывались воском. Расстоние между капиллярами зонда в меньшей ванне составляло 5 *мм*, а в большей—40 *мм*. Измерения разности потенциалов зонда производились через каждую десятую часть длины катода, включая и крайние точки. Толщина слоя исследуемого электролита составляла 25 *мм*. В качестве электролита применялся раствор, состоящий из 100 *г/л* сульфата натрия и 20 *г/л* борной кислоты. Исследовался катодный процесс выделения водорода на никелевом электроде. Катод был сделан из латуни, покрытой слоем электролитического никеля толщиной примерно 5 μ. На обратную, нерабочую сторону катода наносился тонкий слой воска. Исследуемые ванны устанавливались на толстом листе зеркального стекла, горизонтальное положение которого проверялось уровнем и регулировалось специальными винтами, находящимися под стеклом. Для получения воспроизводимого положения зонда у электрода и для удобного его перемещения вдоль электрода ванна вплотную придвигалась к тонкой ровной рейке, приклеенной к стеклу; по другую сторону рейки располагался трехножный штатив, упирающийся двумя ножками в рейку (рис. 2). На штативе при помощи винтов укреплялась специальная державка с зондом, концы которого погружались в электролит на глубину, равную половине слоя электролита. При помощи резиновых трубок, стаканчиков с электролитом, агар-агаровых ключей и стаканчиков с насыщенным раствором хлористого калия зонды соединялись с каломельными полуэлементами, разность потенциалов между которыми измерялась высокоомным потенциометром. После проведения измерений выключался ток, и фиксировалась разность потен-

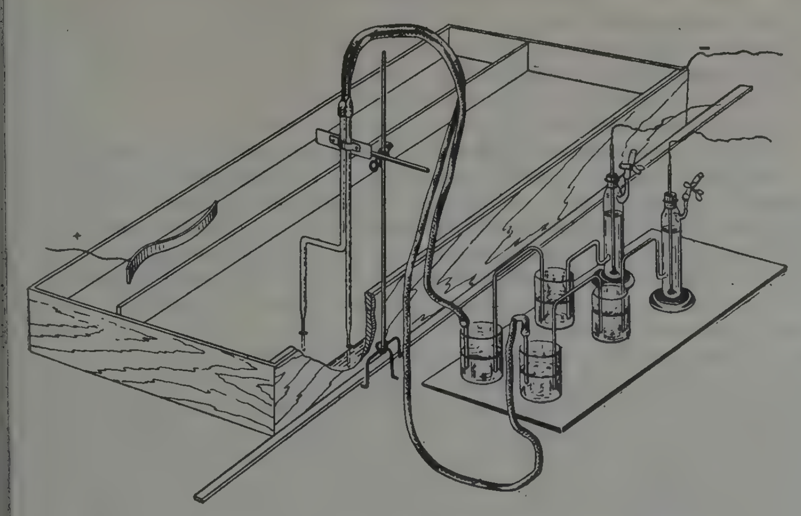



Рис. 2. Установка для измерения плотности тока на электроде

...лов между каломельными полуэлементами, которая вводилась в ка...тве поправки во все измеренные значения.

На рис. 3 приводятся результаты измерения поляризации для иссле...мого электролита и катода, полученные методом капилляра в специ...ной прямоугольной ванне, дающей рав...ерное электрическое поле. Из поля...ационной кривой видно, что в относи...ьно широком диапазоне плотностей ...ов зависимость поляризации от лога...ма плотности тока является линейной.

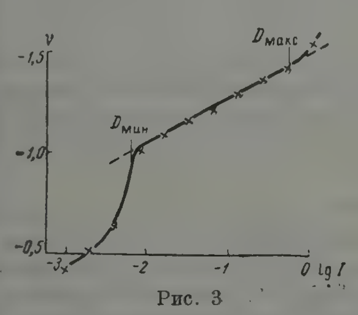



Рис. 3

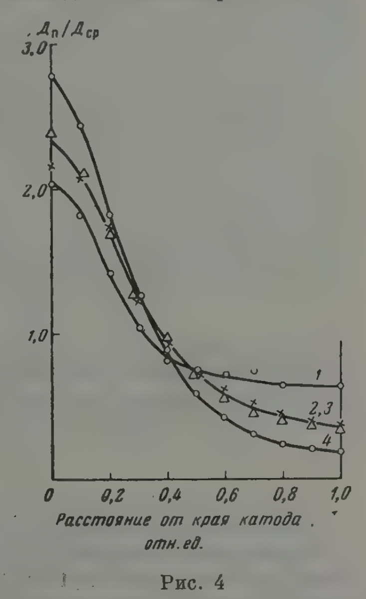



Рис. 4

...3. Зависимость поляризации от плотности тока на никелевом катоде в рассмотренном электролите

...4. Распределение относительной плотности тока на катодах исследуемых ванн: ...в ванне с длиной катода $l_0 = 10$ *см* и силой тока $I_0$ — 5 mA; *2* — в ванне $l_0 =$ ... *см* и $I_0 = 40$ mA; *3* — в ванне $l_0 = 80$ *см* и $I_0 = 40$ mA; *4* — в ванне $l_0 = 80$ *см* и $I_0 = 320$ mA

Ранее было указано, что необходимым условием моделирования плос...о электрического поля для данного электролита является равенство ...токов на ваннах. Электрическое поле исследовалось в каждой из ванн

при двух плотностях тока: 0,02 и 0,16 А/*дм*², которым в малой ванне соо
ветствовали силы токов в 5 и 40 mA, а в большой — 40 и 320 mA. По усл
вию моделирования подобные поля должны быть получены при равны
силах тока на ваннах, т. е. при плотности тока 0,16 А/*дм*² в меньшей ва
не и при плотности тока 0,02 А/*дм*² в большей ванне.

Результаты измерений разности потенциалов зонда и расчета распр
деления плотности тока приведены на рис. 4. Распределение тока, пол
ченное в условиях малой ванны и малой плотности тока (кривая *1*), оказ
лось наиболее равномерным. В большой ванне, при большой плотнос
тока (кривая *4*), это распределение оказалось наименее равномерны
Точки кривой, соответствующие малой ванне при большой плотности ток
и точки кривой, соответствующие большой ванне с меньшей плотность
тока, оказались расположенными близко друг к другу, что позволи
вместо двух провести одну общую кривую (кривые *2*, *3*).

Совпадение в пределах ошибки опыта распределения плотности то
вдоль электрода в двух последних случаях подтверждает подобие электр
ческих полей в электролизерах, предусмотренное теорией.

Подсчет минимальной и максимальной плотностей тока в исследуем
ваннах при условии подобия полей дает для $D_{\text{мин}} = 0{,}00716$ А/*дм*², а д
$D_{\text{макс}} = 0{,}378$ А/ *дм*². Из рис. 3 видно, что диапазон рабочих плотност
токов в электрохимически подобных ваннах находится в пределах пр
молинейного участка поляризационной кривой.

## Выводы

Экспериментально подтверждена правильность условий моделиров
ния, установленных при помощи теории подобия, на примере моделир
вания электролита, имеющего поляризацию, линейно зависящую от л
гарифма плотности тока.

Белорусский институт инженеров
железнодорожного транспорта
Гомель

Поступила
13.X.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Гнусин, Ж. физ. химии, 34, 1563, 1960.
2. Н. П. Гнусин, Ж. физ. химии, 32, 1292, 1958.

---

## EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE CONDITIONS FOR MODEL TESTING OF ELECTRIC FIELDS IN ELECTROLYTES

*N. P. Gnusin (Gomel')*

### Summary

In the paper the results are presented of an experimental verification of the co
tions of electrochemical similarity established earlier with the aid of similarity theo
It has been proved experimentally that requirement for validity of model testing c
ditions is equality of the functions correlating the dimensionless quantities of polari
bilities and current densities for the electrolytes subjected to the testing.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 8

# МЕХАНИЗМ СУЛЬФИДНОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА

## II. СТРОЕНИЕ СУЛЬФИДНОЙ ОКАЛИНЫ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА

*П. В. Гельд и А. К. Красовская*

Кинетические исследования взаимодействия паров серы с железом ] указывают на то, что рассматриваемый процесс лимитируется взаимо-ффузией реагентов через окалину. Отсюда, однако, сделать какие-либо воды о роли отдельных компонентов в массопередаче не представляется зможным. В связи с этим, а также с учетом противоречивости литера-рных данных о возможной диффузии серы через образующуюся окалину —5], были предприняты исследования, в которых изучались макро- и кроструктура сульфидных окалин и зависимость их строения от раз-чных параметров.

### Экспериментальная часть

Исходные образцы. Исследованию подвергались толстые окалины лученные на поверхности образцов армко-железа различной формы. Выращивание льфидных покровов осуществлялось без непрерывного контроля за весом в уста-вке, ранее использованной при изучении сульфидной коррозии сплавов железа с омом [6]. Отличительной ее особенностью являлось наличие серного клапана, с ой стороны, герметизирующего реакционное пространство и предупреждающего чку из него паров серы, а с другой — делающего установку разборной. Реакцион-й сосуд представлял собой кварцевую вертикальную трубку, в нижнюю часть ко-ой коаксиально устанавливался резервуар с серой. Уплотняющий слой между ми деталями устройства образовывался в результате частичной конденсации паров ы. Обогрев реактора осуществлялся электрической печью с двумя независимыми мотками, позволяющими осуществлять нагрев образцов и резервуара с серой следовательно, создавать требуемое давление паров серы) до желаемых температур. рядок приведения опытов был описан ранее [6].

Макроскопическое строение окалины. Для уста-вления влияния температуры и продолжительности взаимодействия на руктуру сульфидного покрова цилиндрические образцы армко-железа иаметром 4 *мм*) подвергались (после шлифовки шкуркой № 1) окислению рами серы ($p_{S_2}$ = 50 *мм* рт. ст.) при нижеследующих изотермических держках:

| °C | часы | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 500 | 4 | 8 | 12 | 36 | |
| 600 | 2 | 4 | 8 | 11 | 24 |
| 700 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 800 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | | |

При 500° даже после 36-часовой обработки получались сравнительно нкие окалины (толщиной менее 0,5 *мм*), обнаружение отдельных слоев которой (визуальное или при помощи микроскопа) встречало серьезные труднения. Напротив, в препаратах, приготовленных при 600°, уже сле двухчасовой выдержки (и тем более при более продолжительных спозициях) четко выявлялось двухслойное строение. Еще яснее эта ртина наблюдалась в сульфидном покрове, полученном при 700 и 800°, легко обнаруживалась даже невооруженным глазом.

Рентгеноструктурное, а также химическое исследование этих слое показало, что оба они однофазны и образованы кристаллами пирротина.

Наружный подслой пирротиновой окалины (золотистого цвета) име столбчатую структуру с довольно крупным зерном, размеры которог увеличиваются по направлению к поверхности. В связи с этим наружны подслой механически мало прочен и легко разрушается от нажима паль цев. Напротив, внутренний подслой (темно-серого цвета) был коксообраз ный, мелкокристаллический и механически прочный. Оба подслоя орга нически связаны друг с другом и как бы продолжают один другой.

Аккуратное препарирование сульфидной окалины позволяет разде лить подслои. При этом легко обнаруживается, что граница раздела под слоев в точности передает рельеф поверхности исходных образцов железа Особенно четко это выявляется тогда, когда на поверхности металличе ских образцов делались специальные метки (мелкая резьба, царапины вмятины и т. д.). Это указывало на то, что окалина формировалась за сче двусторонней диффузии реагентов. В пользу подобного предположени также говорят результаты опытов, проведенных с использованием инерт ных метчиков (функции которых выполняли тонкие платиновые прополо ки). Выяснилось, что платиновые проволоки, свободно навитые (в вид спирали) на поверхность цилиндриков из армко-железа, после сульфиди рования также оказывались расположенными на границе двух пирротино вых подслоев (рисунок). Это позволяет сделать вывод о том, что наруж ный подслой окалины формируется в результате диффузии железа, а внут ренний за счет проникновения серы. Справедливость этого может быть обо снована также и тем, что сульфидная окалина, даже при довольно боль ших ее толщинах, не теряла механической связи с металлическим остат ком.

Влияние кривизны образца на структур окалины. Исследование окалин, образующихся на плоских поверх ностях образцов, показывает, что соотношение объемов (а следовательно и толщин) подслоев пирротина весьма мало меняется с температурой * — обычно наружный подслой был примерно в 5 раз толще внутреннего. На против, структура окалины вблизи криволинейных участков поверхности образцов была существенно отличной и менялась по ходу процесса. Если в начальные периоды взаимодействия (тонкая окалина) вблизи участко сульфидного прокова с положительными кривизнами превалировал и п толщине ($d_1 > d_2$) и по объему ($V_1 > V_2$) наружный подслой, то по мере раз вития взаимодействия существенно возрастало значение внутреннего под слоя. В ряде случаев к концу взаимодействия его объем и толщина стано вились даже большими, чем у наружного.

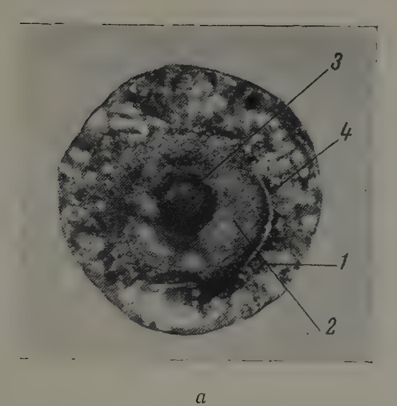
Для уточнения влияния кривизны образцов на структуру окалин были выполнены опыты с цилиндрическими образцами разных диаметро (1, 2, 4 и 6 *мм*). Выяснилось, что по мере уменьшения диаметра образцо удельный вес внутреннего подслоя формирующейся окалины все возрастал Иными словами, с ростом кривизны окалины облегчалась диффузия серы и относительный ее диффузионный поток заметно увеличивался.

К аналогичному выводу привела серия опытов, в которых использова лись образцы разной формы, часть поверхности которых характеризова лась положительными кривизнами, а часть — отрицательными.

В частности, известный интерес представляют наблюдения, выполнен ные при изучении окалин, образовавшихся на массивных образцах, снаб женных квадратными, треугольными и круглыми (в сечении) сквозным отверстиями разных размеров. Выяснилось, что с ростом отрицательно кривизны (например, уменьшение диаметра отверстия) относительны объем и толщина внутреннего подслоя заметно уменьшаются. Далее, бла

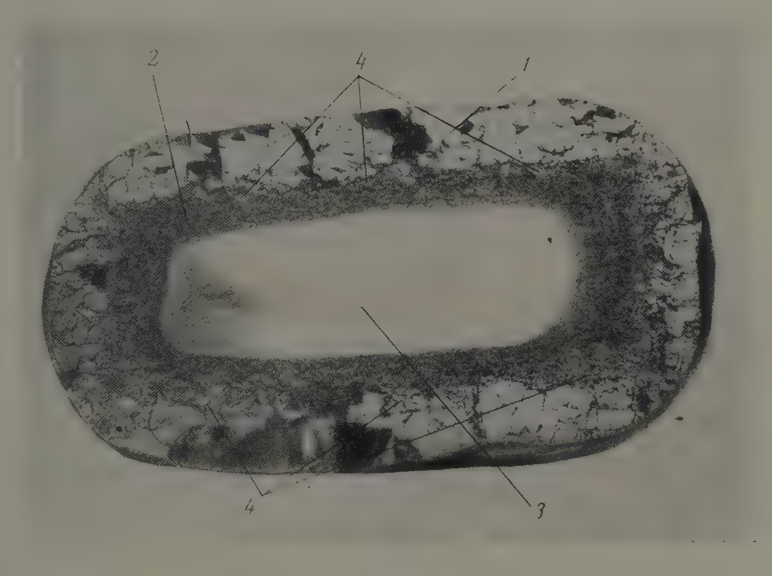
---

* В связи с этим в рассматриваемой серии опытов сульфидные покровы готов лись при 850° и $p_{S_2}$ — 200 *мм* рт. ст.






а




б

Макроструктура сульфидной окалины, образовавшейся на двух образцах (*а* и *б*) армко-железа при 800°: *1* — наружный подслой; *2* — внутренний подслой; *3* — остаток металла, *4* — платиновый метчик

дaря более интенсивной диффузии железа (т. е. более быстрому росту нешнего подслоя) наблюдается прогрессивное уменьшение свободного анала, т. е. увеличение кривизны поверхности окалины, контактирую-ей с парами серы. Это в свою очередь обусловливает замедление диффузии ры и увеличение роли диффузионного потока железа в общем балансе калинообразования.

При сульфидной коррозии образцов, снабженных отверстиями другой рмы (квадратными или треугольными), образуется неоднородная ока-ина. Вблизи вершин и ребер (на наружной поверхности образца) форми-уется сульфидный покров, обогащенный внутренним подслоем ($V_2>V_1$). апротив, вблизи ребер с отрицательной кривизной (отверстия) наблю-ается резкое увеличение удельного веса внешнего подслоя ($V_1\geqslant V_2$).

Следует заметить, что аналогичные наблюдения были выполнены и при учении коррозии образцов более сложной формы. В частности, при ис-едовании сульфидного покрова, выросшего на массивном образце седло-дного профиля, обнаружилось, что на выпуклых ее участках $d_1\leqslant d_2$, на вогнутых — $d_1>d_2$. Такие же соотношения толщины подслоев наблю-лись и на конических образцах, снабженных коническими же коаксиаль- расположенными выточками. Таким образом во всех случаях обнару-ивалась корреляция между кривизной поверхности и относительными ъемами подслоев пирротиновой окалины.

Кроме того, выяснилось, что средние составы подслоев окалины зави-т от кривизны поверхности образца. Оказалось, что наружный подслой алины содержит тем большие количества серы, чем выше положитель-я ее кривизна. Это, в частности, можно иллюстрировать следующими фрами, относящимися к массивному кубическому образцу:

| Место отбора пробы | Грань | Ребро |
|---|---|---|
| Наружный подслой | 41,8% S | 42,7% S |
| Внутренний » | 40,9% S | 39,8% S |

## Обсуждение результатов

Приведенные выше данные, а также ранее сообщенные результаты ис-едования кинетики коррозии железа парами серы [1], позволяют вы-азать ряд соображений о механизме роста толстых сульфидных покровов.

Естественно предположить, что взаимодействие начинается с адсорбции ров серы на железе. Последующая миграция частиц железа и серы обус-вливает, во-первых, насыщение поверхностного слоя металла серой и, вторых, формирование первичной сульфидной пленки. Когда давление ров серы превышает упругость диссоциации пирита, на поверхности леза образуется слой $FeS_2$, обладающий текстурой роста.

Обнаруженная двухфазность тончайших ($10^{-6}$ *см*) пленок сульфидного крова (при 360°) свидетельствует об относительной легкости перестрой- решетки пирита в пирротин. Она протекает неупорядоченно, так как текстурованным слоем пирита обнаруживается нетекстурованный й пирротина [1]. Более того, хорошее выполнение параболического вре-ного закона также служит известным указанием на легкость межфазо- превращений и, в частности, перехода $FeS_2 \rightarrow FeS$.

Сформированная таким образом первичная сульфидная окалина раз-ается в толстый покров путем двусторонней диффузии серы и железа. и этом пирротиновый слой разрастается в обе стороны от исходной по-хности металического образца.

Легкость перестройки пирита в пирротин приводит к тому, что толщи-слоя $FeS_2$ в окалине все время остается небольшой. Однако, несмотря это, ввиду компактности и комплектности его решетки, присутствие

пирита существенно обременяет диффузионные стадии процесса и обусловливает высокие энергии активации [1].

В случае технически более важного процесса высокотемпературной ($t>600°$) коррозии, когда пирит оказывается термически неустойчивым, первичная пленка пирротина образуется в результате насыщения поверхностного слоя железа и непосредственной кристалло-химической перестройки $Fe \rightarrow FeS$. Дальнейшая коррозия, вопреки Хауффе и Рамелю [4], развивается за счет двусторонней диффузии серы и железа, в результате чего пирротиновый слой состоит из двух подслоев. В тех случаях, когда подобная окалина образуется на плоском образце, по соотношению масс (и толщин) подслоев можно судить о соотношении усредненных коэффициентов диффузии реагентов. Согласно экспериментальным данным при высокотемпературной коррозии железа толщина наружного подслоя на плоском образце примерно в пять раз больше толщины внутреннего подслоя; иными словами, в рассматриваемом случае $D_{Fe} > D_S$. Сложнее обстоит дело при обсуждении результатов, полученных при исследовании структуры криволинейных окалин, где с ростом положительной кривизны $(V_1 : V_2)$ убывает.

Для объяснения этого обстоятельства [7] рассмотрим особенности коррозии сферических частиц. При этом, конечно, необходимо учитывать то обстоятельство, что поверхностные слои окалины обогащены серой, а внутренние — железом (в соответствии с быстротой межфазовых превращений и шириной области гомогенности пирротина). В связи с тем, что сульфидная коррозия лимитируется диффузионными этапами, можно считать, что поверхностные слои окалины равновесны соответственно с железом ($N_2$=const) и серой ($N_1$ = const). Учитывая это и обозначая через $R_1$ и $R_2$ радиусы наружной и внутренней поверхностей окалины, находим, что диффузионный поток серы через шаровой слой площадью $S = 4\pi R^2$ (где $R_1 \geqslant R \geqslant R_2$) равен

$$G_S = D_S S \frac{dN_S}{dR} \quad \text{или} \quad \frac{dN_S}{dR} = \frac{G_S}{4\pi D_S R^2}. \quad (1)$$

Интегрируя * уравнение (1) и вводя средние коэффициенты диффузии ($D_S^*$), находим

$$N_S = N_2 + \frac{G_S (R - R_2)}{4\pi D_S^* R R_2} = N_1 - \frac{G_S (R_1 - R)}{4\pi D_S^* R R_1}, \quad (2)$$

откуда

$$N_S = \frac{N_2 (R_1 - R) R_2 + N_1 (R - R_2) R_1}{R (R_1 - R_2)}. \quad (3)$$

Из выражений (1) и (3) следует, что распределение серы в слое окалины существенно зависит от его кривизны. Вблизи наружной поверхности концентрация серы меняется относительно медленно (мало $dN_S/dR$), а вблизи внутренней — быстро. Для плоских поверхностей ($R = \infty$) градиент концентрации серы в окалине постоянен, т. е.

$$N_S^0 = N_2 + \frac{N_1 - N_2}{R_1 - R_2}(R - R_2). \quad (4)$$

Из сопоставления (4) и (5) нетрудно усмотреть, что окалина, образовавшаяся на сферических образцах, должна быть обогащена (по сравне-

* Правомерность сведéния (в первом приближении) нестационарной задачи к стационарной была обоснована Б. Я. Любовым и Д. Е. Темкиным [8].

о с плоской) серой. В самом деле, из формул (3) и (4) следует, что

$$\Delta N_S = N_S - N_S^0 = \frac{(R_1 - R)(R - R_2)(N_1 - N_2)}{R(R_1 - R_2)}, \quad (5)$$

е. при всех положительных значениях $R$, $\Delta N_S \geqslant 0$.

Таким образом, в случае коррозии образцов, обладающих выпуклыми ерхностями, образующийся покров по всей толщине обогащается се. Этому также способствует структурная чувствительность коэффинта диффузии. Действительно, обогащение сульфида железа серой ществляется, как известно [9], за счет увеличения дефектности решет (рост числа вакансий в железной подрешетке пирротина). В связи с м наружные слои окалины, обогащенные вакансиями, характеризуя большими значениями $D_S$, чем внутренние. Очевидно, в силу ранее водившихся зависимостей, убыль $D_S$ с понижением $R$ усиливает контрационную неоднородность* и ведет к еще большему возрастанию $N_S$. Конечно, возрастающая к периферии окалины нестехиометричность рротина обусловливает рост не только коэффициента диффузии серы, и железа. Судя, однако, по изменению соотношения толщин подслоев лины с радиусом ее кривизны, можно думать, что $D_S$ увеличивается трее, чем $D_{Fe}$.

Поскольку опытные данные говорят об активном участии серы в форовании внутреннего подслоя окалины, постольку следует предполоь, что она диффундирует не в форме весьма крупных (и малоподвиж) ионов $S^{2-}$ ($r_{S^{2-}} = 1{,}84$ Å), а в квазиатомном состоянии [2, 7]. Элетарный акт здесь, по-видимому, состоит в перемещении ионного остат (атома) и сильно поляризованных сопутствующих его электронов. звитию подобного механизма диффузии способствует легкая поляриость анионов серы, обусловливающая в пирротине значительный льный вес гомеополярных связей [10]. Следует заметить, что с ростом техиометричности пирротина в нем увеличивается число трехвалент катионов железа, вблизи которых анионы серы неустойчивы, и имеет то значительное перекрытие электронных оболочек Fe и S.

Таким образом, рост концентрации серы в окалине способствует поению удельного веса гомеополярных связей и увеличению числа кватомарных частиц серы, совершающих элементарные акты диффузии. ффузия серы с ростом дефектности решетки сульфида облегчается таки благодаря следующему обстоятельству. Дырка в железной подреке пирротина окружена анионами серы (частично, в силу поляриза, квазиатомами). По-видимому, нет оснований отрицать возможность ользования этих вакансий при диффузии не только катионами же, но и атомами серы. Во всяком случае перемещение через вакансии зано с меньшими энергетическими барьерами, чем по нормальным доузлиям комплектной решетки FeS, роль которых выполняют тетрические пустоты, вдвое меньшего размера, чем октаэдрические (в решетке анионов серы), являющиеся вместилищами ионов железа. ругой стороны, образование вакансий и усиливающееся поляризую действие $Fe^{3+}$ должно облегчить перемещение атомов серы не только ез вакансии, но и по смежным деформированным междоузлиям.

Поскольку осложнения, обусловленные перемещением относительно пных частиц серы, более велики, чем при диффузии небольших частиц $^{+}$, постольку факторы, способствующие формированию дефектных реок пирротина, должны увеличивать $D_S$ быстрее, чем $D_{Fe}$. Именно в зи с этим увеличение положительной кривизны окалины ведет к обра-

* В силу этого, даже в плоских окалинах должно отсутствовать линейное измее $N_S$ с толщиной.

зованию менее стехиометрического сульфидного покрова (отличающего повышенной дефектностью), возрастанию удельного веса диффузионно потока серы и более быстрому росту внутреннего подслоя пирротина, че внешнего. Обратные соотношения наблюдают на вогнутых окалина Таким образом, зависимость строения окалины от ее кривизны непосре ственно связана с высокой структурной чувствительностью коэффицие та диффузии серы. Более того, именно поэтому роль диффузионного п тока серы, вопреки мнению авторов работы [4], может быть в ряде случа (например, для образцов с большой положительной кривизной повер ности) решающей. В связи с этим следует иметь в виду, что суммарны коэффициент диффузии реагентов (и его усредненное значение) завис от формы образца. Кроме того, от кривизны формирующейся окалин должны зависеть энергия активации процесса и другие кинетически характеристики реакционной диффузии. Поэтому при проведении иссл дований процесса сульфидной коррозии (а также аналогичных проце сов, медленной стадией которых является реакционная диффузия) нео ходимо считаться с этим фактом и сопоставлять константы скоростей энергии активации взаимодействия, относящиеся к образцам одинаков формы.

В заключение следует заметить, что экспериментально установленна зависимость $(V_1 : V_2)$ от $R$ не является результатом возникновения окалине внутренних напряжений. Действительно, во-первых, формирова ние изученных сульфидных покровов осуществлялось при 850°, т. выше температуры рекристаллизации (~600°) пирротина. В связи с эти возникающие напряжения непрерывно в ходе взаимодействия успешн устранялись. Во-вторых, если бы даже они не были бы сняты, то в соо ветствии с соображениями Конобеевского более крупные частицы (серы должны были бы сосредотачиваться в наружных слоях выпуклой окали ны, а меньшие по размеру частицы (железа) — во внутренних. Таки образом с увеличением кривизны окалины диффузия серы, вопреки экспе риментальным наблюдениям, осуществлялась бы со все возрастающим затруднениями. Фактически же наблюдалась обратная зависимость, обус ловленная отмеченными выше обстоятельствами.

Авторы признательны В. И. Архарову и А. Н. Орлову за интерес работе и ценную дискуссию.

## Выводы

1. Сульфидирование железа протекает путем двусторонней диффузи частиц железа и серы через окалину. При этом железо диффундируе в основном в форме двухзарядных катионов, а сера — в квазиатомно состоянии.

2. Высказано предположение о том, что с ростом нестехиометричност (а следовательно, и дефектности) решетки пирротина коэффициент диффу зии серы растет быстрее, чем железа.

3. Установлено влияние кривизны образца на соотношение объемо подслоев пирротиновой окалины. Пояснено, что увеличение удельного веса внутреннего подслоя с ростом положительной кривизны окалины обусловлено повышением средней концентрации серы (а также и вакан сий) в пирротине.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила
20.X.1958

## ЛИТЕРАТУРА


1. П. В. Гельд и А. К. Красовская, Ж. физ. химии, 34, 1585, 1960.
2. П. В. Гельд и О. А. Есин, Ж. прикл. химии, 19, 678, 1946.
3. П. В. Гельд и О. А. Есин, Ж. прикл. химии, 19, 861, 1946.
4. K. Hauffe u. A. Rahmel, Z. phys. Chem., 199, 159, 1952.
5. R. A. Meussner, C. E. Birchenall, Corrosion, 13, 79, 1957.
6. А. К. Красовская, П. В. Гельд и А. К. Семенова. Ж. физ. химии, 32, 1087, 1958.
7. П. В. Гельд и А. К. Красовская, Научн. докл. высшей школы, раздел — Металлургия, № 4, 5, 1958.
8. Б. Я. Любов и Д. Е. Темкин, Проблемы металловедения и физики металлов, Металлургиздат, 5, 311, 1958.
9. G. Hagg u. L. Sucksdorff, Z. phys. Chem., B. 22, 444, 1933.
10. Л. Паулинг, Природа химической связи. Госхимиздат, 1947.


---

## MECHANISM OF THE SULFIDE CORROSION OF IRON

### II. STRUCTURE OF THE SULFIDE SCALE AND MECHANISM OF THE PROCESS

***P. V. Gel'd*** and ***A. K. Krasovskaya*** *(Sverdlovsk)*


Summary

A study of the structure of sulfide scale on iron with the aid of platinum tracers and e x-ray analysis of consecutive layers of the scale made it possible to conclude that the ocess of scale formation takes place via the mutual interdiffusion of iron and sulfur rticles. It has been further elucidated that the curvature of the initial surface of the ecimen has a marked effect on the rate of diffusion of the reagents and may serve the cause of considerable changes in the volume ratios of the scale underlayers.


---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# КАТАЛИЗ ПАРАМИ МЕТАЛЛОВ

## I. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

*М. Н. Данчевская и Н. И. Кобозев*

Вопрос о роли атома в катализе возник около 30 лет назад, когда Тэйлором была отмечена повышенная активность наименее насыщенных, слабо связанных пиковых атомов решетки. Эта мысль нашла свое крайнее выражение в гипотезе Армстронга и Хельдича [1], допускавших даже временный отрыв атома от решетки в процессе катализа. Бюссвер [2] высказал подобное же предположение относительно каталитического процесса окисления метана на платиновой проволоке. Однако все эти представления носят качественный и гипотетический характер.

Вопрос о роли атомной фазы в катализе количественно был разработан Н. И. Кобозевым в теории активных ансамблей. Начало экспериментальных работ, явившихся обоснованием этой теории, относится к 1938 г. Многочисленными исследованиями нанесенных катализаторов было показано [3], что в подавляющем большинстве случаев каталитические свойства металла не исчезают при переходе от кристаллического состояния в атомное.

Каталитические свойства нанесенных катализаторов сохраняются даже при столь больших разведениях, при которых металл находится уже полностью в атомном состоянии (данные об атомарном состоянии металла получались при помощи магнитных измерений).

Однако в этих опытах влияние носителя не было исключено, хотя применение различных инертных носителей показало их крайне слабое влияние на каталитические свойства адсорбированных атомов; однозначный ответ об активности атома можно было получить только при полной его изоляции от какого-либо влияния кристаллической решетки. Вопрос о влиянии носителя на активность атома имеет принципиальное значение для катализа и особенно для полупроводникового катализа, где электронная теория a priori отводит решающую роль взаимодействию примесных атомов, а также ионов решетки со «свободными» электронами кристалла. Если такая электронная схема катализа справедлива, то отделение металлического атома от решетки полупроводника должно резко изменить или даже вообще уничтожить его каталитические свойства. Если же каталитические свойства полупроводникового катализатора в основном определяются электронным строением самого (сверхстехиометрического или примесного) атома металла, внедренного в кристаллическую решетку основания, как предполагалось нами ранее [4], то роль кристаллической решетки сводится лишь к генерации и фиксации атомной фазы. В этом случае каталитические свойства атомов вне кристалла должны сохраняться. Для выяснения этого вопроса нами были изучены каталитические свойства массивных, нанесенных и парообразных металлов (Cd — металл; $Cd/SiO_2$; $Zn/SiO_2$; Cd — пар; Zn — пар), а также полупроводников, содержащих сверхстехиометрические или примесные атомы этих металлов (ZnO, ZnS, CdO).

Цинк и кадмий являются особенно удобными объектами для подобных исследований. Окисные и сульфидные соединения этих металлов являются

ироко известными полупроводниками и обладают способностью катали-ировать многие процессы. Кроме того, эти металлы при сравнительно изкой температуре имеют высокую упругость паров, что позволяет ис-ледовать их каталитические свойства в парообразном состоянии.

По данным Винанса [5], Куна и Аррениуса [6], элементы подгруппы инка при давлении паров ниже 100 *мм* рт. ст. находятся в газовой фазе виде единичных атомов. Благодаря этому перед нами открывается воз-ожность изучать каталитические свойства изолированных атомов.

Этому вопросу и посвящена настоящая работа, являющаяся началом сследований парообразных металлов как катализаторов.

## Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Каталитическая активность паров метал-ов изучалась на реакции дегидрогенизации метилового спирта. В связи с легкой окис-яемостью цинка и кадмия была выбрана реакция, дающая в процессе каталитического евращения восстановительную среду. Метиловый спирт, используемый в реакции, бсолютировался многократной перегонкой над магнием (т. кип. 64—64,1° С; $n_D^{15}$ 3309).

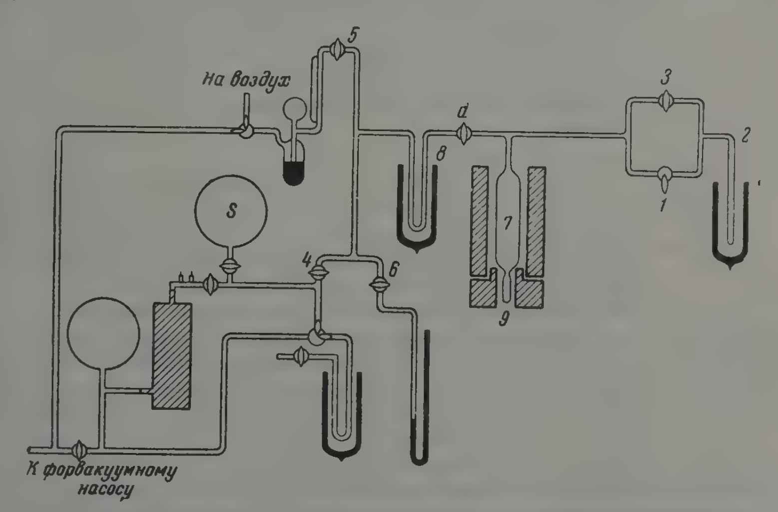



Рис. 1. Схема высоковакуумной установки для исследования каталитической активности паров металлов

Исследования проводились в высоковакуумной установке, изображенной на рис. 1. Пары спирта подавались в систему при помощи дозировочного крана *1* (из ам-лы *2*). Давление паров спирта в ампуле регулировалось температурой охладитель-й смеси. Перед началом опыта вся система откачивалась до высокого вакуума ($10^{-5}$—$^{-6}$ *мм* рт. ст. ), промывалась смесью CO и $H_2$ и вновь откачивалась до высокого ва-ума. После впуска паров спирта краны *3*, *4*, *5* и *6* перекрывались, и спирт, находя-йся в реакторе *7* и ловушке *8*, вымораживался в ловушке *8* жидким азотом. Реак-р, из которого были удалены пары спирта, нагревался до определенной темпера-ры. При достижении этой температуры спирт в ловушке *8* размораживался и впу-лся в реактор. Способ подачи в реактор паров металла и конструкция реактора из-нялись в зависимости от цели опыта. С момента впуска паров спирта в реактор на-нался отсчет времени. Через определенные интервалы манометром Мак-Леода из-рялось давление газообразных продуктов реакции. Газ, полученный в результате акции, предварительно пропускался через ловушку с жидким азотом. Поскольку и температуре жидкого азота должны вымораживаться все продукты реакции кроме и $H_2$, рост давления может быть мерой каталитического разложения метанола в правлении $CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$.

Предварительные данные о каталитических свойствах атомов цинка были полу-ны при разложении метанола парами цинка в замкнутом реакторе, причем давление

паров цинка было ниже насыщенного. Реактор изображен на рис. 2. С системой реак-тор соединялся тремя отводными трубками. Трубки *1* и *2* были снабжены запаянным капиллярами, которые в ходе опыта разбивались битками. Цинк, предварительн трижды перегнанный в высоком вакууме, помещался в ампулу *4*, соединенную с реак-тором тонким капилляром. Из ампулы *4* цинк (0,0003 *г*) перегонялся в реактор (ва-куум $10^{-6}$ *мм* рт. ст.), и ампула отпаивалась. После того как цинк был перегнан, капил-ляр *3*, соединяющий реактор с системой, запаивался, и реактор нагревался до 456° С При достижении этой температуры, при которой цинк в реакторе переходил в состоя-ние пара, капилляр в трубке *2* разбивался при помощи магнита, и в реактор подавалс спирт под давлением 0,1 *мм* рт. ст. После впуска спирта трубка *2* прямо в печи перепаи-валась, и реактор представлял собой замкнутую систему. Разложение метанола в па-рах цинка велось в течение 2 час. Через 2 часа от начала реакции реактор вновь соеди-нялся с системой (разбивался капилляр в трубке *1*). Газ, получен-ный в результате реакции, пропускался через ловушку с жидки азотом. Давление газа измерялось манометром Мак-Леода. Оно со-ставляло $2{,}4 \cdot 10^{-1}$ *мм* рт. ст.

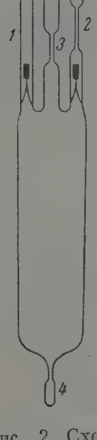


Рис. 2. Схема реактора для разложения метанола в парах цинка

Такой метод позволял определять только конечное давление про-дуктов реакции, не давая хода изменения давления в процессе реак-ции. В связи с этим для изучения кинетики процесса применялс реактор другой конструкции (рис. 1, реактор *7*). При такой конструк-ции струя металла в ходе опыта непрерывно поступала в реактор и ампулы *9* через тонкий капилляр ($d = 0{,}2$ *мм*). Реактор и источник па-ров металла обогревались различными печами. Это позволяло, изменяя температуру источника, регулировать давление паров металла в реак-торе. Пары металла, проходя через реактор, температура которог обычно была выше температуры источника, конденсировались в хо-лодной части отводной трубки.

Специальный опыт показал, что такая пленка сконденсирова-шегося цинка при отсутствии паров цинка в реакторе каталитическ неактивна.

Результаты исследований. Вывод о спо-собности изолированных атомов вести каталитический про-цесс может быть однозначным только в том случае, если пр проведении катализа парами металлов будет исключена воз-можность участия в процессе твердой фазы.

В описанном выше опыте разложение метанола проводи-лось в замкнутом реакторе, причем количество цинка в реак-торе ($3 \cdot 10^{-4}$ *г*) было меньше того, которое должно было на-ходиться при данных условиях в насыщенном паре ($8 \cdot 10^{-4}$ *г*).

По показаниям термометра и термопары перепад темпе-ратуры в зоне реакции не превышал одного градуса, т. е условия для конденсации цинка на некоторых, более хо-лодных местах реактора были исключены. Таким образом пары цинк в отсутствие твердой фазы катализируют разложение метанола. За 2 час прошел почти полный распад введенного спирта (80%).

Поскольку цинк в парообразном состоянии находится в виде единичны атомов, можно сделать заключение, что изолированные атомы цинк обладают каталитическими свойствами. Такое заключение подтвердилос серией опытов по разложению метанола в струе паров цинка и кадмия Описание этого метода было приведено выше. Струя паров металла, про-ходящая через тонкий капилляр ($d = 1{,}2$ *мм*), препятствовала диффу-зии спирта в источник, благодаря чему твердая фаза металла была изо-лирована от реакционного пространства.

На рис. 3 даны кинетические кривые разложения метанола в пара цинка и кадмия. Кривые 1 и 2 соответствуют двум опытам с парами цинка проведенным в аналогичных условиях: температура реакции 422° С, дав-ление паров цинка $p_{Zn} = 0{,}058$ *мм* рт. ст., начальное давление паро спирта $p_0 = 0{,}148$ *мм* рт. ст. Совпадение параллельных опытов (крива *1* и 2) свидетельствует о хорошей воспроизводимости. На этом же рисун-ке приведена кинетическая кривая разложения метанола в парах кадми при давлении паров кадмия $p_{Cd} = 0{,}034$ *мм* рт. ст. Из рисунка видно что каталитическая активность паров кадмия намного ниже активност

ров цинка. Если в случае цинка за 100 мин. распадается около 40% его спирта, то пары кадмия за это же время катализируют распад спир- всего на 1%. Вследствие низкой каталитической активности паров дмия точность измерений роста давления продуктов реакции при по- щи манометра Мак-Леода была удовлетворительна только в первые менты реакции. В связи с этим более рационально было измерение посредственно начальной скорости реакции. Для этого давление паров ирта поддерживалось постоянным в ходе реакции. Реактор в процессе

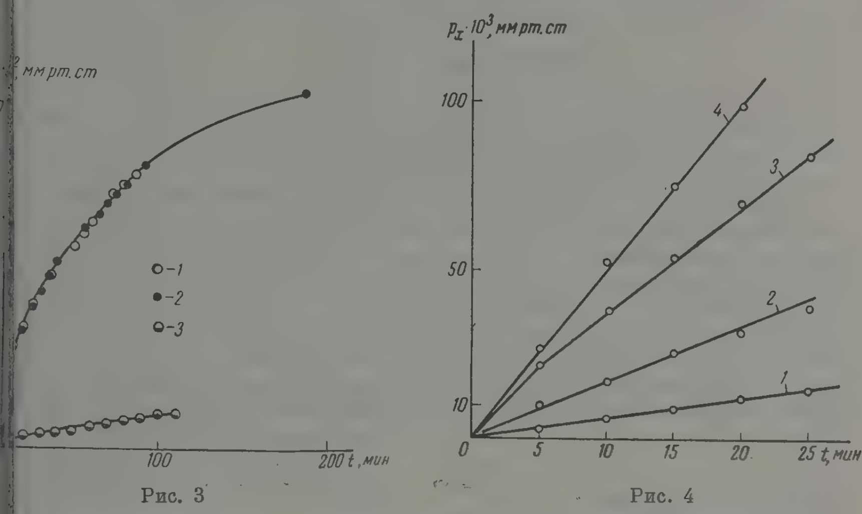



Рис. 3 Рис. 4

. 3. Кинетические кривые разложения метанола. 1 — в парах цинка при 422° С; = 0,148 *мм* рт. ст.; $p_{Zn}$ = 0,058 *мм* рт. ст.; 2 — в парах цинка то же; 3 — в парах кадмия при 422° С; $p^0_S$ = 0,867 *мм* рт. ст.; $p_{Cd}$ = 0,034 *мм* рт. ст.

. 4. Кинетические кривые разложения метанола в парах кадмия при различных пературах и постоянном давлении спирта в ходе опыта ($p_S$ = 54,7 *мм* рт. ст.; $p_{Cd}$ = 6,3 $\cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.): 1 — T = 284° С; 2 — T = 354° С; 3 — T = 401° С; 4 — T = = 420° С

ыта был соединен с ампулой, содержащей спирт (рис. 1). На рис. 4 иведены кривые роста давления продуктов реакции при разложении танола в парах кадмия. Давление спирта в течение опыта оставалось стоянным и составляло 54,7 *мм* рт. ст., давление паров кадмия 6,3 $\times$ $10^{-3}$ *мм* рт. ст. Скорость реакции в этих условиях была постоянна в тече- е одного опыта и закономерно возрастала с повышением температуры.

Таким образом, кадмий, как и цинк, в парообразном состоянии катали- рует разложение метанола. Доказательством того, что процесс ката- зируется именно парами металлов, а не твердой фазой, служат следую- е факты.

Температура реактора обычно была на несколько десятков градусов ше температуры источника паров металла, что делало образование ме- ллической пленки на стенках реактора весьма маловероятным.

Действительно, исследование при помощи зеркального монохроматора МР-2) спектра поглощения кварцевого реактора до и после проведения акции показало отсутствие металлической пленки. Кроме того, допол- тельно были проведены опыты по разложению метанола в парах кад- я в одинаковых условиях, но при различном соотношении поверхности объема реактора. Данные этих опытов приведены в таблице. Как видно таблицы, увеличение поверхности реактора от 314 до 1360 *см*² не изме- ло скорости реакции.

$p_S$=96 *мм* рт. ст.; $p_{Cd}=2{,}4\cdot10^{-3}$ *мм* рт.ст.; $t$=354°C

| $S_1$=314 *см*² | | $S_2$=1360 *см*² | |
|---|---|---|---|
| $t$, мин. | $p\cdot10^2$, *мм* рт. ст. | $t$, мин. | $p\cdot10^2$, мм рт. ст. |
| 5 | 1,67 | 5 | 1,67 |
| 10 | 3,18 | 10 | 3,30 |
| 15 | 4,7 | 15 | 4,7 |
| 20 | 6,16 | 20 | 6,33 |
| $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $3{,}05\cdot10^{-3}$ $\frac{\textit{мм рт. ст.}}{\text{мин.}}$ | $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ | $3{,}11\cdot10^{-3}$ $\frac{\textit{мм рт. ст.}}{\text{мин.}}$ |

Очевидно, что если бы реакция катализировалась атомами метал адсорбированными на поверхности реактора, увеличение поверхнос должно было привести к ускорению реакции.

Несостоятельным оказалось также предположение, что катализ мож быть вызван окисью металла, которая образуется благодаря присутстви следов воды в спирте.

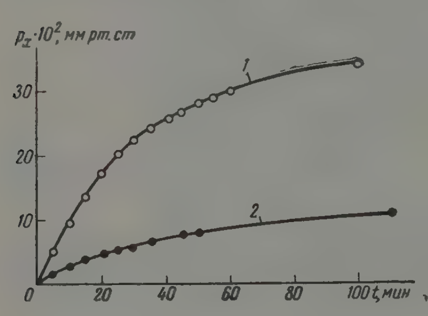



Рис. 5. Кинетические кривые разло ния метанола в парах цинка ($p_S$ =0,1 рт. ст., $p_{Zn}$ = 8 · $10^{-3}$*мм* рт. ст., T = 370° С). *1* — абсолютированный ме нол; *2* — метанол, содержащий 10% во

На рис. 5 даны кинетические кривые разложения в парах цинка аб лютированного метилового спирта и спирта, содержащего 10% во Оба опыта проводились при 370° С и давлении паров цинка 2 · $10^{-2}$ рт. ст. Начальное давление спирта составляло 0,1 *мм* рт. ст.

Из рисунка видно, что добавление воды к спирту значительно по жает скорость каталитического процесса.

Таким образом, окисление парообразного цинка в окись ведет не к активации, а к отравлению.

## Выводы

1. Газообразные атомы цинка и кадмия, изолированные от реше материнского кристалла и от кристалла носителя сохраняют свои ката тические свойства.

2. Каталитические свойства атомов этих металлов, как показали на исследования (эти результаты будут изложены в следующей статье), пр тически не изменяются под действием носителя и при частичном внед нии в кристаллическую решетку полупроводника.

Это позволяет предполагать, что атом металла как в металлическ так и в полупроводниковых катализаторах является «автономной стр турой», каталитические свойства которой определяются строением с ственной электронной оболочки, но не электронными свойствами крист лического носителя.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 30.X.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Armstrong, Hilditch, Proc. Roy. Soc. A, **108**, 111, 1925.
2. Bussière, C. R. **243**, 1870, 1956.
3. Н. И. Кобозев, Успехи химии, 25, 545, 1956.
4. И. В. Крылова, М. Н. Данчевская, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, **29**, 1687, 1955.
5. J. G. Winans, Philos. Mag., **7**, 555, 1929.
6. H. Kuhn, Arrhenius, Z. Phys., **82**, 716, 1933.

---

## CATALYSIS BY METAL VAPORS

### I. THE CATALYTIC PROPERTIES OF ZINC AND CADMIUM VAPORS

***M. N. Danchevskaya, N. I. Kobozev*** *(Moscow)*

Summary

It has been shown that zinc and cadmium in the vapor phase are capable of catalyzing decomposition of methanol to CO and $H_2$. The introduction of water vapor into the reaction zone lowers the catalytic activity of zinc vapor, i. e. oxidation of zinc atoms leads to their inactivation. On the basis of optical investigations of the reactor surface and of experiments with change in wall to volume ratios of the reactor it has been concluded that zinc or cadmium adsorbed on the reactor walls do not play any significant role in the catalytic conversions of methanol and the reaction proceeds predominately in the vapors of the metal. On the grounds of all the facts produced the conclusion has been drawn that zinc and cadmium atoms isolated from the crystal lattice preserve their catalytic properties.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ ПАРА В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

## I. СИСТЕМА БЕНЗОЛ — МЕТИЛДИХЛОРСИЛАН — МЕТИЛФЕНИЛДИХЛОРСИЛАН

*М. И. Шахпаронов, Э. А. Баламутова, С. Л. Лельчук, Е. П. Михеев, Л. В. Шутова, Л. Ф. Глушкова и М. Е. Мартынова*

Задачей нашего исследования было получение данных о давлении и плотности пара ряда галоидных алкил- и арилсиланов в широком интервале температур. Как известно, эти вещества легко взаимодействуют с парами воды, с металлами, растворяются в смазках, легко полимеризуются. Это накладывает определенные ограничения при выборе метода измерения давления и плотности паров галоидных алкил- и арилсиланов.

### Экспериментальная часть

Приготовление компонентов. Технический метилдихлорсилан получался прямым синтезом и затем подвергался ректификации на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок. Метилфенилдихлорсилан синтезирован фенилированием метилдихлорсилана бензолом в присутствии борного катализатора по методике, описанной в [1]. Выделенный из реакционной смеси ректификацией метилфенилдихлорсилан подвергался повторной ректификации на колонке эффективностью 25 теоретических тарелок.

Бензол криоскопический очищался от воды кальцием и натрием и затем перегонялся на ректификационной колонке эффективностью 25 теоретических тарелок. Показатель преломления бензола $n_D^{20}$ 1,5013.

Описание метода измерений давления и плотности паров. Схема экспериментальной установки, основанной на принципе гидростатического взвешивания [2], изображена на рис. 1.

Основную часть установки составляют кварцевые весы, расположенные в стеклянном баллоне длиной 400 *мм* и диаметром 65 *мм*, который помещается в термостате. Баллон с весами удерживается кварцевой подпоркой; это предотвращает смещение его в связи с расширением металлического корпуса термостата при нагревании.

В другом термостате находится кипятильник длиной 70 *мм* и диаметром 50—55 *мм*. Продолжение кипятильника составляет ртутный манометр. Баллон и кипятильник соединяются трубкой *3*, снабженной нагревателем и теплоизоляцией.

Кварцевые весы состоят из кварцевой спирали и кварцевого шара, подвешенного к нижнему концу спирали. Низкий коэффициент объемного расширения кварца позволяет не учитывать поправок, связанных с изменением объема шара при нагревании. При помощи верхнего крючка спираль прикрепляется к кварцевой рамке, которая подвешивается в верхней части стеклянного баллона.

Спирали изготовлялись из кварцевых нитей толщиной 0,2—0,3 *мм*, диаметром витка 1,8—2 *см*, и числом витков 30—40. Чувствительность спиралей находилась в пределах 5—10 *мм/мг*. Кварцевые шары имели объем 35—70 $см^3$ и вес 0,5—1,3 *г*. Чувствительность применявшихся нами кварцевых весов равна $10^{-4}$ $г/см^3мм$. Если учесть, что наблюдение за перемещением спирали производилось при помощи катетометра (через окна в термостате) с точностью отсчета $10^{-3}$ *мм*, то чувствительность весов составляла $10^{-7}$ единиц плотности на одно деление окулярного микрометра.

Вследствие роста модуля сдвига плавленого кварца с повышением температуры чувствительность кварцевых весов изменяется. Для внесения соответствующих поправок весы градуировались в широком интервале температур в вакууме. Весы при помощи соединительного трубопровода связаны с кипятильником, в котором помещалась исследуемая жидкость.

При наполнении баллона парами исследуемой жидкости шар теряет в весе. Зная чувствительность весов и измеряя укорочение спирали (в связи с изменением веса шара), можно определить плотность пара или газа.

Наблюдения производились за нижним и верхним концом спирали.

За нижнюю точку наблюдения было выбрано место соединения спирали с шаром. ля наблюдения за изменением верхней точки подвеса служил репер (кварцевая ить диаметром 0,5 *мм*), подвешенный по оси спирали так, чтобы оба наблюдения мож-о было производить, не меняя фокусного расстояния катетометра.

Нагревание и термостатирование системы осуществлялось при помощи двух воз-ушных термостатов. Для изготовления термостатов были использованы массивные ронзовые блоки с внутренним диаметром 70—80 *мм*, толщиной стенок 25 *мм* и длиной 50 и 550 *мм*. Блоки обогревались по бокам и с торцов нагревателями из нихромовой роволоки. В отверстиях диаметром 5 *мм*, просверленных в блоках термостатов, поме-ено восемь хромель-алюмелевых термопар, горячие спаи которых находились в не-осредственном тепловом контакте с телом кипятильника или баллона с весами.

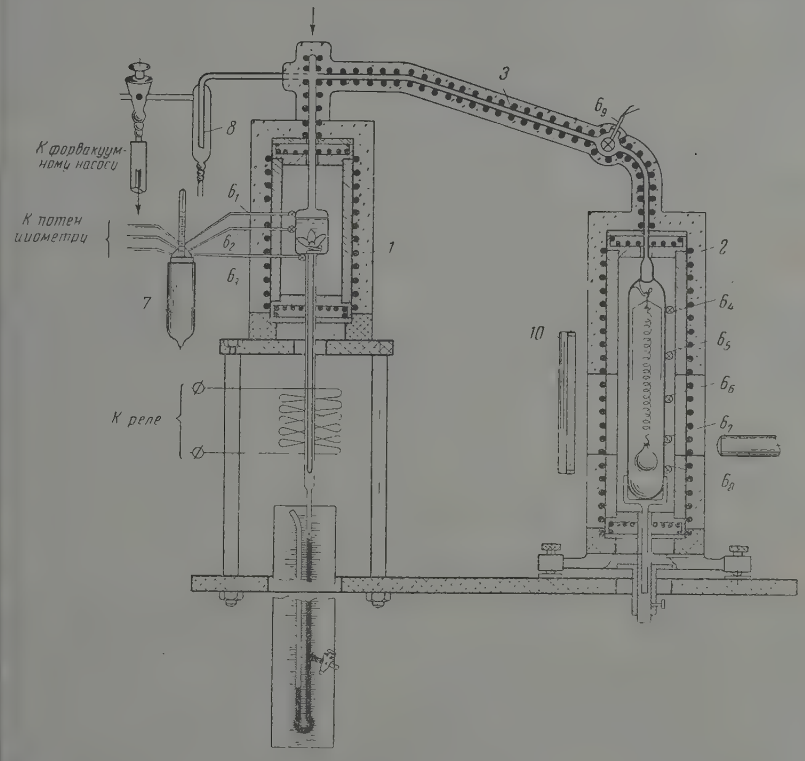



Рис. 1

В соединительном трубопроводе также имеется хромель-алюмелевая термопара я контроля температуры пара, поступающего из капятильника в баллон с весами.

Регулировкой тока в обмотке печей термостатов и соединительного трубопровода биваются теплового равновесия в системе, причем температура соединител ной убки во избежание полимолекулярной адсорбции на стенках должна быть на 20—° больше, чем температура кипятильника, а температура кварцевых весов должна ть больше или равна температуре соединительной трубки. Степень перегрева за-сит от рода исследуемого вещества и его термической стойкости.

Регулировка тока в обмотках печей производилась при помощи лабораторных тотрансформаторов ЛАТР-1.

При измерениях э. д. с. термопар были использованы потенциометр ППТВ-1 зеркальным гальванометром М-21.

Градиент температуры в баллоне с кварцевыми весами не превышал 1—2° при мпературах около 300°. Градиент температур в кипятильнике не превышал 0,5° и температурах 200—270°. При более низких температурах градиент был меньшим.

Кипятильник при помощи стеклянной трубки приводился в непосредственный нтакт с ртутным манометром, позволявшим производить отсчет давления паров в стеме с точностью 0,2—0,3 *мм* рт. ст. Во избежание прямого контакта между крем-йорганическими веществами и ртутью сверху ртути помещался промежуточный ой специальной высококипящей фтороуглеродистой жидкости, с плотностью

$d$ 2,000 *г/см*$^3$. Предварительные опыты показали, что эта жидкость практически не рас творима в галоидных алкил-и арилсиланах и ртути и при комнатных температура обладает очень малым давлением пара $\sim 10^{-2}$ *мм*. Для предотвращения возникнове ния градиентов концентрации в растворах в кипятильнике была смонтирована элек тромагнитная автоматическая мешалка.

П р о в е д е н и е о п ы т о в. Кварцевые весы предварительно калибруютс разновесками от аналитических весов при комнатной температуре. Затем весы монти руются в баллоне, помещаются в термостат, и проводятся предварительные опыты воздухом для точного определения объема шара. После этого весы градуируются вакууме при постепенном нагреве до 300°. Затем производится калибровка весов су хим воздухом, который поступает в баллон с кварцевыми весами, пройдя через ловуш ку с жидким азотом. При последовательном изменении давления воздуха от нескольк ких миллиметров рт. ст. до атмосферного определялись показания кварцевых весо и уточнялись их параметры. По окончании калибровки в кипятильник заливалас исследуемая жидкость, замораживалась сухим льдом и откачивалась форвакуумны насосом. Затем охлаждение снималось, и жидкость выдерживалась при комнатно температуре в течение 12—24 час. до тех пор, пока не заканчивалось выделение рас творенного в жидкости воздуха. В случае необходимости этот процесс повторялс несколько раз. После прекращения выделения пузырьков растворенных газов жид кость вновь замораживалась и откачивалась.

Достижение вакуума контролировалось путем сравнения показаний маномет с показаниями точного ртутного барометра. При этом учитывалось давление столб промежуточной жидкости и исследуемой жидкости, плотность которой измерялась за ранее. Высота столба этих жидкостей определялась отсчетом по катетометру. Пр достижении вакуума и отсутствии течи в системе показания манометра должны в пре делах точности отсчета совпадать с показаниями ртутного барометра.

Система отпаивалась от форвакуумного насоса и ловушки, и производились из мерения, начиная от комнатной температуры и до температуры, при которой давлени насыщенных паров достигает 800—900 *мм*. Затем кипятильник и баллон с весами по степенно охлаждались до комнатной температуры, причем в ходе охлаждения такж производились измерения. При отсутствии термического разложения в условиях до стижения теплового равновесия данные о давлении и плотности паров, полученны при нагревании, должны совпадать с данными, получаемыми при охлаждении систе мы. Тем самым осуществлялся дополнительный контроль надежности произведенны измерений. После окончания опыта жидкость удалялась, система вновь соединялас с ловушкой и форвакуумным насосом, и производился повторный контроль состоя ния весов путем дополнительной калибровки сухим воздухом. Если в процессе опыт кварцевые весы не подверглись каким-либо воздействиям, меняющим их параметры то показания весов при повторной калибровке должны оставаться прежними.

О ц е н к а т о ч н о с т и и з м е р е н и й д а в л е н и я и п л о т н о с т п а р а. Погрешность в измерении давления и плотности паров слагается из ошибк манометра или весов и ошибки, обусловленной несовершенством термостатирования При отсчете показаний манометра учитывались поправки на термическое расширени стекла и ртути. С учетом этих поправок ошибка в определении положения мениск ртути не превышала 0,5 *мм*. При термостатировании кипятильника расхождение меж ду показаниями термопар, расположенных в трех различных точках термостата, н превышало 0,5°. Средняя ошибка в определении температуры жидкости может быт принята равной $\pm$ 0,2°. Такая ошибка в определении температуры жидкости при ат мосферном давлении насыщенного пара делает возможными ошибки в определени давления, равные 6—7 *мм* рт. ст. Таким образом относительная точность измерени давления составляла $\sim$ 1%. При меньших давлениях абсолютная ошибка в опреде лении давления пара уменьшается, относительная сохраняет ту же величину. Так ка давления пара измерялись в широком интервале температур и, следовательно, име лась возможность усреднения вдоль функции $p = f(T)$, то точность получаемых посл такого усреднения значений давления $p$ существенно повышается.

Сопоставление проведенных нами измерений давления насыщенных паров бен зола и воды с литературными данными показывает, что относительная ошибка полу чаемых после усреднения данных о давлении пара в среднем может быть принята ра ной 0,1—0,2%. Наши измерения давления пара метилтрихлорсилана, диметилди хлорсилана, метилдихлорсилана и триметилхлорсилана согласуются с опубликован ными данными Буса и его сотрудников [3], которые, по-видимому, следует считат наиболее точными из имеющихся в литературе по кремнийорганическим галогенпро изводным. Погрешность в определениях плотности за счет возможной ошибки в показа ниях весов не превышает 0,1%. Основная ошибка в определении плотности связан с несовершенством применявшегося нами воздушного термостата. Разброс показани пяти термопар, соприкасающихся с баллоном кварцевых весов при высоких темпера турах, достигал 2°. Термопары были прокалиброваны в Палате мер и весов, ошибк отсчета в определении температуры не превышала 0,1°. Следовательно, ошибка в опре делении температуры весов может быть принята равной $\pm$ 1°. Это приводит к отно сительной ошибке в определении плотности $\pm$ 2,5%.

В результате графического усреднения данных по плотности вдоль функци $\gamma = F(T)$ средняя вероятная ошибка в определении плотности уменьшается и, по

димому, составляет менее 1%. Имеющиеся в литературе данные о плотности насынных паров галоидных алкилсиланов согласуются с нашими определениями. Слеет заметить, что приводимые в [3] данные не содержат сведений о возможных поешностях измерений плотности.

Так как температура баллона с весами была выше температуры кипятильника, измерялась плотность перегретого пара. Пересчет к температуре, соответствуюй насыщению, производился по уравнению Менделеева-Клапейрона. При давлеях, не превышающих атмосферного, вносимая при этом погрешность не существенна.

Молекулярный вес паров жидкостей вычислялся по уравнению Менделеева-Клайрона $M = \gamma RT/p$, где $\gamma$ — плотность. Полагая $\Delta\gamma/\gamma = 2\%$, $\Delta p/p = 1\%$ и $\Delta T/T =$ 0,5%, получаем для максимальной относительной ошиб в определении молекулярного веса $\Delta M/M = 3{,}5\%$.

Как правило, фактические ошибки при определении были значительно меньше, что подтверждается, наприр, небольшим разбросом в значениях $M$, лежащим в еделах 0,5—1% для большинства измерений. В табл. 1 поставлены значения $M$ в парах по данным [3] и наім.

Определения плотности жидкостей производились при помощи пикнометров объом 5 *мл* при 20°. Точность определений плотности 0,2%.

Приготовление растворов производись взвешиванием навесок на аналитических весах. створы готовились с точностью $\pm$ 0,0001 мольной доли.

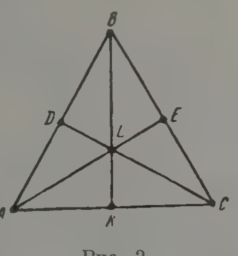


Рис. 2

Исследование бинарных и трехкомпонентной систем лось по следующей программе (рис. 2). Сначала определись $p$, $\gamma$ и $M$ для индивидуальных компонентов $A$, $C$ при температурах от 20° до температур, при которых давление пара достигало 0—900 *мм* рт. ст. Затем в том же интервале давлений исследовались двухкомпоненте растворы $D$, $E$ и $K$. Состав каждого раствора был эквимолекулярным, т. е. $x_i =$ $x_f = 0{,}5$. После этого в том же интервале давлений исследовался трехкомпонентй раствор $L$ ($x_A = x_B = x_C = {}^1/_3$).

Таблица 1

| Вещество | $M$, теорет. | $M$, по данным [3] | $M$, наши данные при $p$=760 *мм* рт. ст. |
|---|---|---|---|
| Метилтрихлорсилан | 149,40 | 152,7 | 153,3±1,3 |
| Диметилдихлорсилан | 129,06 | 130,4 | 128,3±1,5 |
| Триметилхлорсилан | 108,64 | 110,7 | 112,6±1,5 |

Экспериментальные данные. Данные о давлении и отности паров криоскопического бензола приведены на рис. 3, там же я сравнения даны данные, приведенные в справочных таблицах [4].

На рис. 4 и 5 приведены данные о давлении и плотности паров метилхлорсилана, метилфенилдихлорсилана и растворов, в табл. 2 содератся данные о плотности этих веществ в жидком состоянии $d_4^{20}$, показале преломления $n_D^{20}$, температуре кипения при 760 *мм* рт. ст.

## Обсуждение результатов

Как показывают данные табл. 2, молекулярные веса паров метилдиорсилана и метилфенилдихлорсилана несколько выше теоретических, о указывает на присутствие в парах ассоциированных комплексов.

По мере повышения давления метилфенилдихлорсилана его молекурный вес в парах возрастает, что, по-видимому, указывает на рост социации.

Нами были рассчитаны постоянные $A$, $B$ и $C$ уравнений Антуана $p = A - B/(t + C)$, теплота испарения индивидуальных веществ при рмальной температуре кипения рассчитывалась по формуле

$$\Delta H = \frac{T\,(Vg - Vc)\,pB}{(t + C)^2}\,2{,}3026,$$

т. е. на один моль пара, находящегося в равновесии с насыщенным раствором при температуре кипения и давлении 760 *мм* рт. ст. Была вычислена постоянная Трутона $\Delta H / T_{\text{кип}} = \Delta S$. Результаты этих расчетов приведены в табл. 2 и 3. Был выполнен расчет состава паров, находящихся в равновесии с бинарными растворами. Вычисления основывались на предположении, что в смеси паров состояние ассоциации каждого из компонентов не зависит от присутствия второго компонента. При этом предположении мольная доля компонента 1 в паре равна $x_1' = (M_2 - M)/ / M_1 - M_2$, где $M_1$ и $M_2$ — молекулярные веса компонентов при давлениях, близких к парциальным давлениям этих компонентов смеси, $M$ — средний молекулярный вес паров, находящихся в равновесии с раствором.

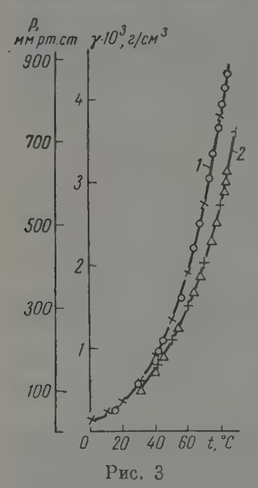


Рис. 3

Полученные таким путем данные о парциальных давлениях, при использовании уравнений Маргулеса, позволяли произвести приближенный расчет коэффициентов активности и диаграмм равновесия жидкость — пар бинарных систем. Мы не приводим здесь результаты этих расчетов, поскольку они имели ориентировочное значение.

Проведенные нами расчеты показывают, что молекулярные веса паров, находящихся в равновесии с эквимолекулярным раствором $C_6H_6$ — $CH_3SiHCl_2$ и паров, находящихся в равновесии с трехкомпонентным раствором, совпадают. Отсюда можно заключить, что при температурах от 40 до 100° состав паров трехкомпонентных растворов $C_6H_6$— $CH_3SiHCl_2$— $CH_3C_6H_5SiCl_2$ практически не отличается от состава паров бинарной системы $C_6H_6$— $CH_3SiHCl_2$ при том же соотношении мольных долей бензола и метилдихлорсилана в жидкой фазе. При температурах выше 100° процентное содержание метилфенилдихлорсилана в парах остается небольшим за исключением тех случаев, когда в жидкой фазе мольная доля $CH_3C_6H_5SiCl_2$ близка к единице.

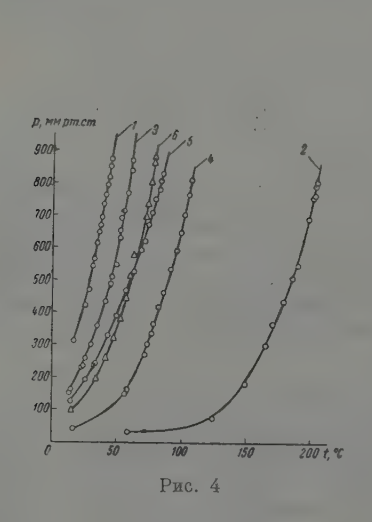


Рис. 4

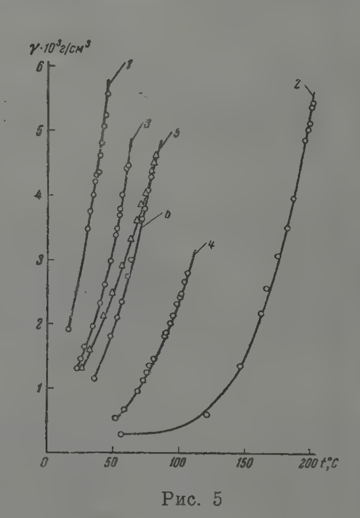


Рис. 5

Таблица 2

| Вещество | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Т. кип. при 760 *мм* | *M* пара при 760 *мм* | *M* | *A* | *B* | *C* | $\Delta H$, *кал/моль* | $\Delta S$, *кал/моль, град* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3SiHCl_2$ | 1,4222 | 1,1049 | 41,0±0,1 | 118,3 | 115,05 | 6,561 | 963 | 220 | 6380 | 20,3 |
| $CH_3C_6H_5SiCl_2$ | 1,5196 | 1,180 | 203,5±0,2 | 200,2 | 191,1 | 4,618 | 364 | 6 | 8620 | 18,1 |

Таблица 3

| Раствор, мол. % | $d_4^{20}$ | Т. кип. при 760 *мм* | *A* | *B* | *C* | $\Delta H$, *кал/моль* | $\Delta S$, *кал/моль, град* | *M* | $x'_{C_6H_6}$ | $x'_{CH_3SiHCl_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_6$+50% $CH_3SiHCl_2$ | 0,9222 | 58,5 | 4,977 | 365 | 116 | 5980 | 18,0 | 108,0 | 0,340 | 0,660 |
| $C_6H_6$+50% $CH_3C_6H_5SiCl_2$ | 1,0708 | 105,2 | 4,745 | 331 | 72 | 6860 | 18,1 | 80,9 | 0,025 | — |
| $CH_3SiHCl_2$+50% $CH_3C_6H_5SiCl_2$ | 1,1568 | 81,0 | 4,700 | 405 | 142 | 4740 | 13,3 | 127,2 | — | 0,998 |
| $C_6H_6$+33% $CH_3SiHCl_2$+ +34% $CH_3C_6H_5SiCl_2$ | 1,0822 | 75,0 | — | — | — | 6760 | 19,3 | 108,4 | 0,34 | 0,66 |

## Выводы

Измерены плотности и давления паров системы бензол — метилдихлорсилан — метилфенилдихлорсилан. Разработана методика, учитывающая специфику кремнийорганических соединений. На основе экспериментальных данных выполнен приближенный расчет состава паров, находящихся в равновесии с бинарными растворами. Рассчитаны теплоты и энтропии испарения.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
30.X.1958

## ЛИТЕРАТУРА

Г. Н. Мальнова, Е. П. Михеев, А. Л. Клебанский и др. Докл. АН СССР, **117**, 623, 1957.

Э. А. Баламутова, Ж. физ. химии, **31**, 1422, 1957.

H. S. Booth and W. F. Martin, G. Amer. Chem. Soc., 68, 2655, 1946; H. S. Booth and S. F. Suttle, G. Amer. Chem. Soc., 68, 2658, 1946; H. S. Booth and R. L. Jarry, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 971, 1949.

Теплофизические свойства веществ, Справочник под редакцией Н. Б. Варгафтика, Госэнергоиздат, 1956.

## VAPOR PRESSURES AND DENSITIES IN SYSTEMS CONTAINING ORGANOSILICON COMPOUNDS

### I. THE SYSTEM BENZENE — METHYLDICHLOROSILANE — METHYLPHENYL — DICHLOROSILANE

***M. I. Shakhparonov, Z. A. Balamutova, S. L. Leltschook, E. P. Mikheev, L. V. Shutova, L. F. Glushkova, M. E. Martynova*** *(Moscow)*

Summary

The results are presented of vapor pressure and density studies of binary and three-component systems of organosilicon compounds by means of a previously developed method (2). Good agreement with reported data has been found. The procedure for preparing the components has been described, as well as the set up for their measurement and the experimental technique in which account has been taken of the specific properties of the compounds under investigation. The experimental error has been estimated.

Based on the experimental data the composition of the vapors in equilibrium with the binary solutions has been calculated. It was found that the state of each component in the vapor mixture was independent of the other. The heats of vaporization and Trouton's numbers have also been calculated for all vapors of the liquids. The present report is concerned with one of the systems investigated, namely, benzene — methyldichlorosilane — methylphenyldichlorosilane.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 8

# ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА НА ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ КАТОДЕ

*А. П. Попков, Н. Л. Климасенко и А. Т. Ваграмян*

Выяснение причин высокого значения поляризации при электроосаж-нии металлов железной группы является предметом исследования мно-х авторов [1]. В последнее время были опубликованы работы, в кото-х возникновение значительного перенапряжения при восстановлении нов никеля, кобальта и железа объясняется величиной и знаком по-циала нулевого заряда этих металлов.

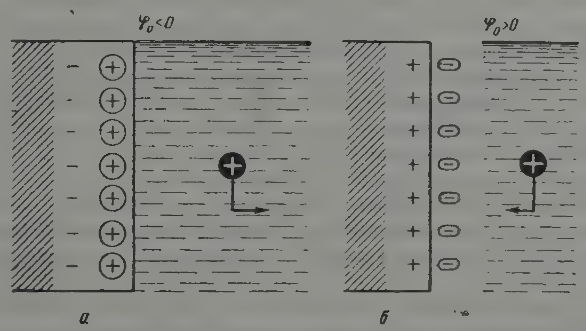



Рис. 1. Схема строения двойного электрического слоя на границе металл — раствор (согласно Л. И. Антропову [2])

Так, по Л. И. Антропову [2], если металл находится в равновесии с твором собственных ионов с активностью, равной единице, то вели-а $\varphi_0 = \varepsilon^0 - \varepsilon_{q=0}$ будет представлять нормальный потенциал металла, раженный в шкале нулевых точек (где $\varepsilon^0$ — заданный потенциал си-мы и $\varepsilon_{q=0}$ — потенциал нулевого заряда металла, выраженный по во-одной шкале). Очевидно, что знак заряда металла будет определяться этом знаком величины $\varphi_0$. Л. И. Антропов приводит ряд металлов, орые располагаются по величине $\varphi_0$ в следующей последовательности блица):

Из таблицы следует, что металлы железной группы имеют наиболее ицательные значения $\varphi_0$. При этом предполагается, что особое поло-ние металлов железной группы в приводимом ряду связано, в основ-, со строением двойного электрического слоя: при $\varphi_0<0$ поверхность алла заряжена отрицательно (рис. 1, *а*), и поэтому на ней адсорби-ются положительно заряженные ионы, которые в процессе электроли-препятствуют восстановлению ионов металла. Когда $\varphi_0>0$ (рис. 1, *б*), ерхность металла заряжается положительно, на ней концентриру-я отрицательные ионы, облегчающие восстановление ионов металла.

Из приведенной таблицы видно, что разность значений $\varphi_0$ для ни-я и ртути составляет около 1,4V, т. е. что восстановление ионов

| Металл | Ni | Fe | Zn | Sn | Cd | Cu | Bi | Pb | Te | Ag | Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varphi_0$ (расч.) | —0,44 | —0,44 | —0,31 | 0,2 | 0,2 | 0,33 | 0,35 | 0,54 | 0,57 | 0,8 | 1,0 |
| $\varphi_0$ (опр.) | —0,23 | —0,77 | —0,31 | 0,2 | 0,3 | 0,22 | 0,6 | 0,56 | 0,42 | 0,8 | 1,0 |

никеля на ртутном электроде должно облегчаться по сравнению с выделением никеля на одноименном катоде. Для проверки подобного представления изучалось электроосаждение металлов железной группы на твердом и жидком ртутных электродах.

## Экспериментальная часть

Исследования проводились в сернокислых растворах никеля, кобальта и железа, приготовленных из перекристаллизованных солей. Электролиз проводился при 25°. При измерении величин поляризации в качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный полуэлемент. Величина поляризации определялась как компенсационным, так и быстрым методом [3]. Поляризационные кривые снимались в условиях высоких выходов металла по току для устранения влияния выделяющегося водорода на величину определяемой поляризации.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые $\varphi_к = f(i_к)$, сняты при электроосаждении никеля, кобальта и железа на твердых одноименных катодах. Из приведенных кривых видно, что потенциал выделения при $i_к = 20$ mA/$см^2$ составляет для Co 700 mV, для Ni 920 и Fe 1000 mV и незначительно меняется с плотностью тока.

Для сравнения результатов, полученных на твердом и жидком электродах, снимались поляризационные кривые при электроосаждении Ni, Co и Fe на ртути. Катодом служила очищенная неподвижная ртуть поверхностью 2 $см^2$.

На рис. 3 представлены поляризационные кривые, снятые при осаждении металлов железной группы в тех же условиях опыта на ртутном катоде. Как следует из кривых, потенциал выделения при той же плотности тока, равной 20 mA/$см^2$, составляет для Ni 1120 mV, Co 1320 mV и Fe 1400 mV.

При сравнении кривых, представленных на рис. 3 и 2, видно, что потенциал выделения никеля, кобальта и железа на ртути намного больше, чем на твердых катодах. Повышение потенциала выделения на ртути составляет для Ni 200 mV, Fe 400 mV и Co 620 mV.

Аналогичные данные повышения потенциала выделения никеля на ртутном катоде по сравнению с восстановлением ионов Ni на никелевом электроде имеются в работе Гардама [4]. Последнее свидетельствует о том, что выделение металлов железной группы на ртути протекает значительно труднее, чем на твердых одноименных катодах. Необходимо отметить, что высокое значение поляризации никеля, кобальта и железа на ртути нельзя объяснить на основании величины и знака заряда электрода. В частности, если считать, что задержка восстановления ионов на ртути связана, в основном, со строением двойного слоя, то можно было бы ожидать отсутствия торможения процесса, так как разряд ионов никеля протекает в области нулевого заряда поверхности ртутного электрода. По крайней мере восстановление ионов никеля на ртути должно протекать значительно быстрее, чем на одноименном электроде, поскольку $\varphi_0$ никелевого электрода, согласно [2], намного отрицательнее ртутного. Однако из эксперимента следует обратное.

Очевидно, что повышенное значение потенциала выделения на ртути не связано также и с состоянием ионов в растворе, так как оно не завис

от природы подкладки катода. Значительная поляризация, приписываемая металлам железной группы вследствие высокой энергии гидратации их ионов, по-видимому, не является в данном случае решающим фактором, а главную роль играют природа металла катода и его поверхностное состояние. Значительное увеличение потенциала выделения металлов железной группы на ртутном катоде, по всей вероятности, обусловлено тем, что никель, кобальт и железо незначительно растворяются в ртути, и их выделение происходит практически на инертной чужеродной подкладке, требующей дополнительной затраты работы на выделение металла.

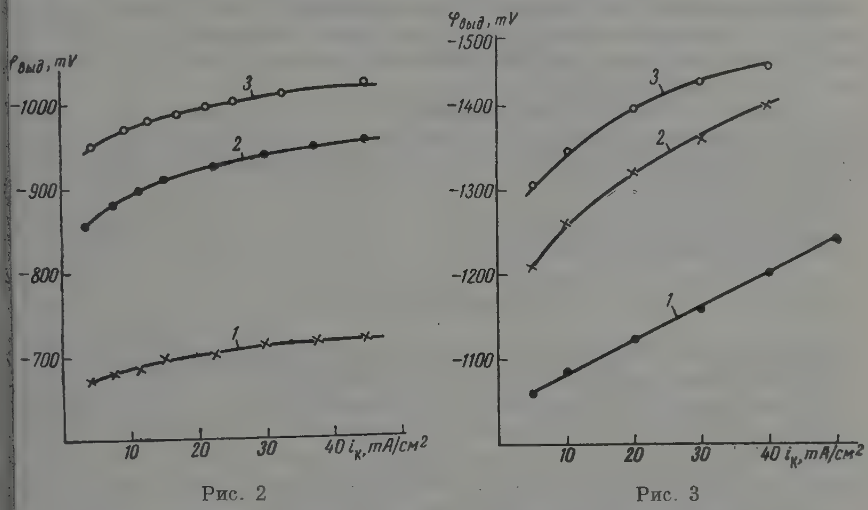



Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Поляризационные кривые, снятые при электроосаждении кобальта, никеля и железа на одноименных твердых катодах из растворов: *1* — 1 *N* $CoSO_4$, pH 3,7; $\varphi_{стац} = -548$ mV; *2* — 1 *N* $NiSO_4$ + 10 *г/л* ($H_3BO_3$ + NaCl), pH = 4,7, $\varphi_{стац} = -500$ mV; *3* — 1 *N* $FeSO_4$, pH = 2,4, $\varphi_{стац} = -710$ mV

Рис. 3. Поляризационные кривые, снятые при электроосаждении металлов железной группы на жидком ртутном катоде: *1* — 1 *N* $NiSO_4$ + 10 *г/л* ($H_3BO_3$ + NaCl), pH — 4,4; *2* — 1 *N* $CoSO_4$, pH = 3,7; *3* — 1 *N* $FeSO_4$, pH = 2,4

Последовательность расположения металлов железной группы по потенциалу выделения на ртутном электроде нельзя объяснить растворимостью этих металлов в ртути. Растворимость в ртути несколько увеличивается от железа к кобальту, а степень затруднения при их выделении меняется в другой последовательности — Ni < Co < Fe, т. е., несмотря на лучшую растворимость кобальта в ртути по сравнению с никелем, потенциал его выделения на ртути больше, чем у никеля. В результате значительного затруднения выделения металлов железной группы на ртути, по сравнению с их выделением на одноименной подкладке, процесс электроосаждения никеля, кобальта и железа на ртутном катоде протекает лишь на отдельных его участках. Последнее можно отчетливо наблюдать под микроскопом. Когда на отдельных участках ртути выделится некоторое количество металла, то дальнейшее осаждение идет только на этих участках, а не по всей поверхности катода. Выделение металла на отдельных участках катода затрудняет учет истинной плотности тока и, следовательно, определение точной зависимости $\varphi_к$ от $i_к$. Электроосаждение металла на отдельных участках поверхности электрода показывает прежде всего, что выделение никеля, кобальта и железа на ртути зна-

чительно затруднено, по сравнению с их выделением на одноименных катодах.

Таким образом, эти опыты показывают, что, несмотря на предполагаемое облегчение выделения металлов железной группы на ртутном катоде, исходя из значений $\varphi_0$ и знака заряда поверхности ртути, наблюдаются противоположные результаты.

## Выводы

1. Показано, что выделение никеля, кобальта и железа на ртутном электроде значительно затруднено, по сравнению с выделением этих металлов на твердых одноименных электродах. Металлы по степени их затруднения выделения на ртутном катоде располагаются в следующей последовательности: $Ni < Co < Fe$.

2. Показано, что при электроосаждении металлов железной группы на ртути задержка разряда ионов никеля, кобальта и железа не может быть объяснена на основании представлений о величине и знаке заряда поверхности катода.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
1.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Ю. Н. Юркевич, Ж. физ. химии, 28, 1120, 1954; 30, 922, 1956; Н. Т. Кудрявцев, В. Т. Федуркин, Блестящее никелирование, Росгизместпром, М., 1951; А. А. Ротинян, В. Я. Зельдес, Ж. физ. химии, 28, 73, 1954; Ю. В. Баймаков, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 6, 1953; F. Foerster, Z. Elektrochem., 16, 621, 1910; 22, 85, 1917; 24, 236, 1918.
2. Л. И. Антропов, Успехи химии, 25, 1043, 1956.
3. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, М., 1950; Н. Т. Кудрявцев, Ж. физ. химии, 23, 549, 1949.
4. G. Gardam, Disc. Faraday Soc., 1, 182, 1947.

---

## POLARIZATION IN THE ELECTRODEPOSITION OF NICKEL, COBALT AND IRON ON A SOLID AND LIQUID CATHODE

*A. P. Popkov*, *N. L. Klimashenko* and *A. T. Vagramyan* *(Moscow)*

Summary

A study has been made of the cathode polarization in the electrodeposition of metals of the iron groups on solid electrodes of the same species as the deposited metal and on a liquid mercury electrode. The deposition of nickel, cobalt and iron on the mercury electrode has been found to be considerably hindered in comparison with deposition of these metals on solid cathodes of the same species. In respect of the degree of hinderance to deposition on the mercury cathode the metals arrange themselves in the following order: $Ni < Co < Fe$. It has been suggested that the considerable rise in deposition potential on the mercury electrode is not associated with the charge on the mercury surace, but rather by the necessity of additional work in reducing nickel, cobalt and iron ions on a foreign, inert underlayer.

---

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ*

*Т. XXXIV* *1960* *№ 8*

# МОДЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

## III. ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА ВЫГОРАНИЯ ВНУТРЕННЕГО КОКСА И ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА

*Д. П. Добычин и Ц. М. Клибанова*

Как было нами показано ранее [1, 2], около половины общего количества кокса, отлагающегося при крекинге на мелкопористых шариковых алюмосиликатных катализаторах, находится на поверхности шариков и в слое, непосредственно к ней прилегающем (до 0,1 *мм* глубиной). Горение этого кокса протекает во внешней кинетической области. По мере выгорания наружного кокса и перехода процесса в объем шарика (в его поры) скорость процесса падает, и он начинает протекать во внутренней диффузионной области.

Изучив распределение кокса в шарике [1] и кинетику выгорания внешнего кокса [2], мы рассмотрели диффузионную кинетику выгорания внутреннего кокса и связанное с этим влияние пористой структуры катализатора на скорость этого процесса. Для освещения этого вопроса нами при помощи описанной ранее модельной методики [1] были проведены измерения скорости выгорания кокса из отдельных шариков алюмосиликатного катализатора с различной пористой структурой. Последняя была определена в нашей лаборатории Т. Ф. Целлинской и И. Л. Ногид посредством измерения адсорбции бензола на отдельных не разрушенных частицах катализатора (шариках, таблетках) при помощи специально построенной вакуумной установки объемного типа.

### Экспериментальная часть

В опытах были использованы следующие образцы катализаторов.

Шарик № 1 — образец стандартного мелкопористого катализатора с большим кажущимся удельным весом.

Шарик № 2 — также обладал сравнительно мелкопористой структурой и высоким кажущимся удельным весом.

Шарик № 3 — обладал развитой пористой структурой и малым кажущимся удельным весом и являлся по сравнению с шариками № 1 и № 2 широкопористым.

Образцы № 2 и № 3 были предоставлены нам Э. М. Кагановой и Б. Л. Молдавским.

Образец № 4 — по сравнению с № 3 обладал менее развитой пористой структурой, вдвое меньшей удельной поверхностью и пониженным содержанием мелких и переходных пор, но был более крупнопористым, чем шарики № 1 и № 2.

Кроме шариковых катализаторов ставились также опыты и с таблетированным катализатором Гудри.

Данные о пористой структуре использованных образцов приведены в табл. 1.

Выжигание кокса из шариков проводилось при 600°, а из таблетки (Гудри) при 500°. На рис. 1, на котором приведены кинетические кривые

выгорания кокса в этих опытах, видно, что начальные участки кинетических кривых выжигания кокса из разных шариков близко совпадают друг с другом. Это естественно, так как начальные участки кинетических кривых соответствуют горению поверхностного слоя кокса, скорость

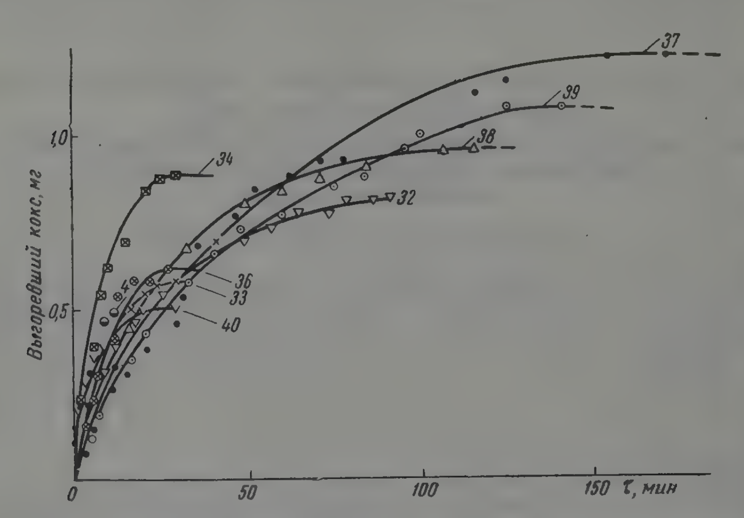



Рис. 1. Кинетические кривые выжигания кокса из алюмосиликатных шариковых катализаторов при 600°. Нумерация опытов соответствует табл. 1

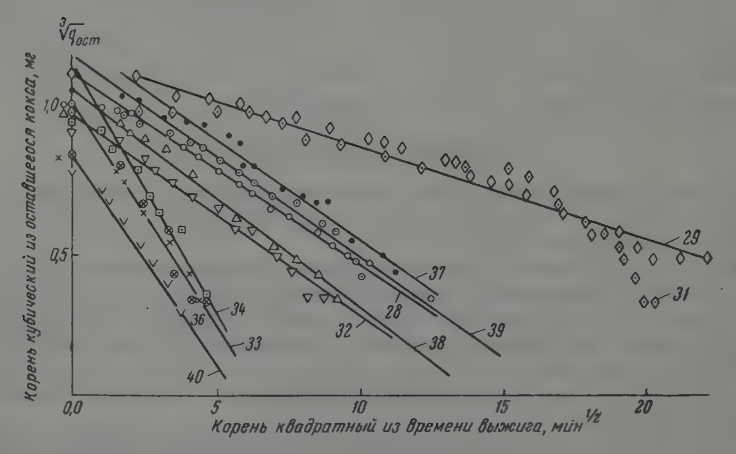



Рис. 2. Зависимость $q_{ост}^{1/3}$ от $\tau^{1/2}$. Нумерация опытов соответствует табл. 1

которого не связана с пористой структурой частицы. По мере продвижения зоны горения в глубь частицы скорость процесса начинает зависеть от пористой структуры последней и падает тем быстрее, чем более мелкопорист катализатор.

На рис. 2 на основании экспериментальных данных представлена зависимость скорости выгорания кокса из частиц катализатора, отнесенная

Таблица 1

| ша-ка | № опыта | $\frac{\delta_{каж}}{\delta_{ист}}$ | S, $м^2/г$ | Объемы пор, $см^3/г$ диаметром | | Распределение объема по диаметрам, % | | $\frac{V_{30-150А}}{V_{30А}}$ | $D^* \cdot 10^3$, $\frac{см^2}{сек}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | до 30 А | от 30 до 150 А | до 30 А | 30—150А | | |
| 1 | 37 | 0,57 | 264 | 0,158 | 0,09 | 64 | 36 | 0,56 | 1,3 |
| 1 | 39 | 0,57 | 264 | 0,153 | 0,09 | 64 | 36 | 0,56 | 1,5 |
| 2 | 32 | 0,49 | 172 | 0,11 | 0,10 | 52 | 48 | 0,92 | 1,0 |
| 2 | 38 | 0,49 | 172 | 0,11 | 0,10 | 52 | 48 | 0,92 | 1,0 |
| 3 | 40 | 0,36 | 309 | 0,181 | 0,434 | 30 | 70 | 2,3 | 5,0 |
| 4 | 33 | 0,39 | 158 | 0,09 | 0,283 | 25 | 75 | 3 | 5,2 |
| 4 | 34 | 0,39 | 158 | 0,09 | 0,283 | 25 | 75 | 3 | 6,4 |
| 4 | 36 | 0,39 | 158 | 0,09 | 0,283 | 25 | 75 | 3 | 6,0 |

Примечание: $\delta_{каж}$ и $\delta_{ист}$ — кажущийся и истинный удельный вес ша-ка; $S$ — удельная поверхность; $D^*$ — эффективный коэффициент диффузии кисло-да в шарике. Опыты проводились при 600° С в потоке воздуха.

единице их внешней поверхности ($w$, *мг/см² сек*), от количества остав-гося в них кокса ($q$, *мг*). Кривые опытов *3* и *4* относятся к таблетке, остальные — к шарикам и, в соответствии с различием в их пористой руктуре, расходятся между собой. В начальный период процесса, пока кса много (больше 50% от начального количества), скорость его горе-я велика. По достижении степени регенерации порядка 50% скорость оцесса заметно уменьшается. В пределах последних остающихся 30% кса она становится незначительной и меняется слабо.

Полученные результаты, вместе с данными о распределении кокса на верхности и в глубине шарика, позволяют утверждать, что с большой оростью горит именно поверхностный кокс. В целом наблюдаемые кты, равно, как и результаты работы Г. М. Панченкова и Н. В. Го-ванова [3], свидетельствуют о том, что последующее замедление выго-ния кокса вызывается диффузионным торможением при переходе зоны рения в глубь пористой частицы катализатора. В этих условиях процесс чинает протекать во внутренней диффузионной области, и его скорость ределяется скоростью диффузии кислорода внутрь частицы к зоне го-ния. Чем меньше радиус частицы катализатора, тем резче будет прояв-ться диффузионное торможение процесса, тем меньше будет его ско-сть. Поскольку общая продолжительность выгорания кокса из частицы гализатора определяется в основном временем выгорания внутреннего кса, возникает необходимость в анализе этого процесса, аналогичного оцессу горения высокозольного угля, при котором на поверхности горающего куска нарастает пористый слой инертных продуктов лы).

Кинетика горения зольного угля и ряд связанных с нею вопросов до-точно строго и подробно разобраны В. И. Блиновым [4], Л. А. Вули-и [5], а также М. А. Гуревичем, И. И. Палеевым и Ю. А. Тимошихи-м [6]. Суммарное сопротивление стадийного процесса горения части-угля, покрытой пористой оболочкой золы, равно сумме сопротивле-й отдельных стадий процесса: диффузии кислорода из газового потока поверхности частицы, диффузии сквозь пористую оболочку золы и ственно химического взаимодействия кислорода с углем. В зависимо- от условий та или иная стадия может становиться определяющей, о влечет за собой и соответственное изменение кинетических закономер-стей процесса.

В работе В. И. Блинова [4] дано строгое решение для трех основных учаев: пласта (одностороннее горение), стенки (двухстороннее горение) шара.

В нашем случае оказывается возможным освободиться от сложносте строгого решения посредством приближенного решения в граничных ус ловиях при некоторых упрощающих предположениях, основанных н результатах [1, 2].

1. Концентрация кислорода на поверхности шарика не отличается о таковой в потоке (внешняя кинетическая область).

2. За границей выгоревшей зоны концентрация кислорода равна нул и горение идет послойно.

3. Кокс в пористой толще шарика распределен равномерно.

Проводя решение для случая не слишком больших глубин, т. е. рас сматривая задачу как одномерную линейную, мы получили уравнение

$$r_к = r_ш - 2\gamma \sqrt{D^* t}, \qquad (1$$

где $r_ш$ — радиус шарика, $r_к$ — радиус закоксованной зоны в момент вре мени $t, D^*$ — эффективный коэффициент диффузии кислорода в пористо толще шарика, $\gamma = \sqrt{c_0}/2q = x/2\sqrt{D^* t}$, $x$ — координата направлени диффузионного потока, $c_0$ — содержание $O_2$ в потоке, $q$ — количе ство кокса в единице объема шарика, выраженное в количестве кислоро да, необходимого для его сгорания. Наш результат сходен с результато строгого решения, проведенного В. И. Блиновым [4] как для случа плоской стенки, так и для шара в случае не слишком больших толщи выгоревшего слоя и в предположении, что лимитирующей стадией пр цесса является внутренняя диффузия. Величина $D$ в уравнени В. И. Блинова имеет тот же смысл эффективного коэффициента диффузи в объеме зольной оболочки, что и наш $D^*$ — эффективный коэффициен диффузии кислорода в пористой толще алюмосиликатного катализатора Впервые эта величина была введена Я. Б. Зельдовичем [7].

Как было показано [1], концентрация кокса в шарике одинакова п его объему. Начальное и конечное количество кокса в шарике равн

$$q_0 = c_н \frac{4}{3}\pi r_ш^3; \quad q_к = c_к \frac{4}{3}\pi r_к^3; \qquad (2$$

$q_0$ — начальное, $q_к$ — остаточное количество кокса (миллиграммы в закоксованной зоне шарика, $r_к$ — ее радиус, $c_н$, $c_к$ — начальная и т кущая концентрация кокса в шарике (*мг/см*$^3$) соответственно.

Поэтому, если не учитывать наружный слой кокса,

$$c_н = c_к; \frac{q_к}{q_0} = \left(\frac{r_к}{r_ш}\right)^3 \qquad (3$$

и, учитывая (1),

$$q_к^{1/3} = q_0^{1/3} - \frac{2q_0^{1/3}}{r_ш}\sqrt{\frac{c_0}{2q} D^* t} = q_0^{1/3} - \alpha\sqrt{t}. \qquad (4$$

Из величины $\alpha$, равной тангенсу угла наклона прямой $q_к - f(\sqrt{t}$ легко вычислить зависящее от пористой структуры катализатора значени величины эффективного коэффициента диффузии $D^*$, так как остальн величины определяются экспериментально:

$$D^* = \frac{\alpha^2 r_ш^2 q}{2c_0 q_0^{2/3}}, \qquad (5$$

) — вес кислорода в 1 $см^3$ воздуха при условиях опыта. При 600° $c_0 =$ $= 0{,}94 \cdot 10^{-4}$ $г/см^3$. Вес кислорода, требующийся для сжигания кокса в $см^3$ закоксованного катализатора, $q = \frac{32}{12} n\delta \cdot 10^{-2}$ $\frac{г\ кислорода}{см^3\ объема\ шарика}$, де 32 и 12 молекулярный вес кислорода и атомный вес углерода, $n$ — тепень закоксованности шарика (вес. %), $\delta$ — кажущийся удельный ес шарикового катализатора, равный для стандартного образца $= 1{,}4$ $г/см^3$.

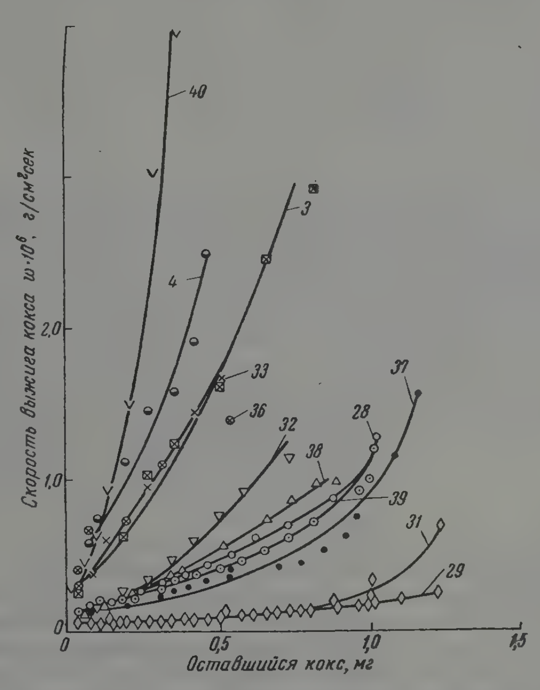



Рис. 3. Зависимость скорости выжигания кокса от количества оставшегося кокса. Нумерация опытов соответствует табл. 1 и 2

Экспериментальные данные, сведенные на рис. 3, вполне удовлетвори-ельно подчиняются уравнению (4), что подтверждает как результаты аботы Г. М. Панченкова и Н. В. Голованова [3], так и наши данные [1] том, что горение внутри шарикового катализатора при температурах орядка 600° протекает во внутренней диффузионной области. Естествен-ым является отклонение от прямой $\sqrt[3]{q_к} - \sqrt{t}$ (рис. 3) начальных то-ек, отвечающих горению поверхностного кокса. Однако эта стадия бы-тро заканчивается, и общая продолжительность процесса, как указыва-ось выше, определяется, в основном, медленным диффузионным выгора-ием внутреннего кокса согласно (4).

Таблетированный катализатор, содержащий кроме мелких и средних це и значительное количество крупных транспортных пор, регенериру-ся, естественно, по иным законам. График $\sqrt[3]{q_к} - \sqrt{t}$ (рис. 4), построен-ый по данным опыта 4 с единичной таблеткой, показывает, что кинетика ыгорания кокса из таблетированного катализатора при 500° не может ыть описана уравнением (4). Такой результат естествен, так как, по

Таблица 2

**Регенерация шарика № 2 при разной начальной степени закоксованности и различном составе газовых смесей $O_2 — N_2 — CO_2$**

| № опыта | $q_0$, *мг* | Состав газовой смеси, % | | | Время полного выгорания $\tau_{100\%}$, мин. | $\frac{\tau_{100\%}\ (\%O_2)\cdot 10^{-2}}{q_0}$ | $\frac{D^*\cdot 10^3,\ см^2}{сек}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $O_2$ | $N_2$ | $CO_2$ | | | |
| 32 | 0,809 | 21 | 79 | 0 | 79 | 2,1 | 1,0 |
| 38 | 0,964 | 21 | 79 | 0 | 105 | 2,3 | 1,0 |
| 28 | 1,231 | 18 | 72 | 10 | 103 | 1,5 | 1,2 |
| 29 | 1,270 | 4 | 82 | 14 | 584 | 1,8 | 1,4 |
| 31 | 1,387 | 4 | 96 | 0 | 585 | 1,7 | 1,3 |

данным Г. М. Панченкова и Н. В. Голованова, выгорание кокса из таблетированного катализатора при температурах до 520° протекает во внутренней кинетической области, что исключает возможность послойного течения процесса.

В табл. 1 и 2 приведены значения эффективного коэффициента диффузии $D^*_*$ в шариках с различной пористой структурой по данным опытов, проводившихся на этих шариках в воздухе и в смесях $O_2$—$N_2$ с различным содержанием $CO_2$. Прежде всего отметим, что абсолютные значения наблюденных величин $D^*$ являются дополнительным доказательством диффузионного характера процесса. Колеблясь от 0,001 до 0,0064 *см²/сек*, величина $D^*$, как и следовало ожидать, оказывается значительно меньше величины коэффициента диффузии кислорода в воздухе при тех же условиях, равной ~1,7 *см²/сек* *. Существенно при этом, что $D^*$, по сравнению с $D$, падает не пропорционально уменьшению свободного сечения (экранированию диффузионного потока стенками пор катализатора). Объемная пористость исследованных катализаторов колеблется в пределах 0,6—0,75, что, при отсутствии специфических осложнений, должно было бы вызывать уменьшение коэффициента диффузии лишь в 1,3—1,7 раза, а не в ~270 ÷ 1700 раз, как это имеет место здесь. Причиной столь малых величин эффективного коэффициента диффузии является малый размер алюмосиликатных катализаторов. Как известно [9], в тех случаях, когда длина свободного пробега молекул становится сравнимой с диаметром пор или превосходит его (кнудсеновская область), величина коэффициента диффузии пропорциональна диаметру пор. Измерения величины эффективного коэффициента диффузии водяных паров через пористые стекла [10], подтверждающие эту закономерность, также обнаружили падение величины коэффициента диффузии в порах диаметром от ~70 до ~4000 Å до значений того же порядка (от 0,008 до 0,044 *см²/сек*), что и наблюденные в настоящей работе.

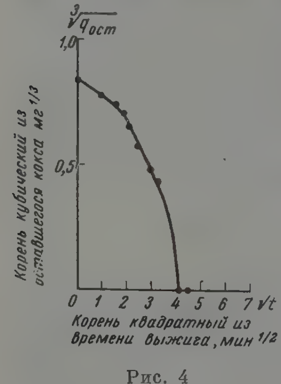


Рис. 4

Величина эффективного коэффициента диффузии, как и следовало ожидать, растет с увеличением количества средних пор (см. табл. 1,

* Вычислено по уравнению $D = D_0\ (T/T_0)_{1,75}$ при $D_0 = 0,181$ *см²/сек* для диффузии кислорода в азоте [8].

рики № 3 и № 4 по сравнению с шариками № 1 и № 2). Однако основ-е значение для величины $D^*$, а с нею и для скорости процесса, имеет, димо, не абсолютная величина объема мелких или средних пор, а их отношение. Изменение величины $V_{30-150\,\text{Å}}/V_{30\,\text{Å}}$ от 0,56 до 3,0, т. е. ,4 раза, соответствует росту величины $D^*$ от $\sim$1,4 до $\sim$ 5,9 (средние значения), т. е. в 4,2 раза, что довольно близко в прямой пропорциональности. Во всяком случае полученные данные свидетельствуют о том, что личиной $D^*$ можно пользоваться, в первом приближении, как научно-основанной характеристикой скорости регенерации данного шарико-о катализатора, его регенерационной способности.

Колебания значений величины $D^*$ (табл. 2) не превышают 20%, что выходит за общие пределы точности эксперимента и последующих четов.

Учитывая значительные различия в составе газовых смесей (от 4 до % $O_2$ и от 0 до 14% $CO_2$), такое постоянство результатов определения личины $D^*$ подтверждает вывод о том, что она является обоснованной ой регенерационной способности катализатора в той мере, в какой рость выгорания из него кокса определяется его пористой структурой. оме того, этот результат подтверждает также наш вывод о том, что рость выгорания кокса при исследуемых температурах не зависит от центрации $CO_2$ до 14 объемн. % [2].

В работах В. И. Блинова [4] и Л. А. Вулиса [5] было показано, что мя полного выгорания кокса из частицы зольного угля ($\tau_{100\%}$) пропорнально содержанию углерода (плотности $\rho$, соответствующей степени оксованности $q_0$ в наших опытах) и обратно пропорционально концтрации кислорода в газовой смеси (% $O_2$):

$$\frac{\tau_{100\%}\,(\%O_2)}{q_0} = \text{const}. \tag{6}$$

оответствии с этим, приведенные в табл. 2 значения величины $\tau_{100\%}$ $O_2)/q_0$ в различных опытах оказываются довольно близкими. Наблющиеся колебания (1500—2300), очевидно, вызываются тем, что объем- концентрация углерода в грануле закоксованного катализатора, в ичие от куска угля, не является одинаковой: как было показано [1], чительная часть (до 50% и более) кокса находится на поверхности нул шарикового катализатора, а доля внутреннего кокса растет с увеением общей степени закоксованности. Однако вызываемые этим коания величины $\tau_{100\%}$ (% $O_2)/q_0$ невелики, и экспериментальные данные, тверждая найденную В. И. Блиновым, а также Л. А. Вулисом закоерность, убедительно свидетельствуют о том, что выгорание внутрено кокса из шарикового катализатора, действительно, протекает во тренней диффузионной области, а величина эффективного коэффицидиффузии может служить мерой скорости регенерации шарикового мосиликатного катализатора.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность О. М. есу за ряд ценных советов при обсуждении результатов работы.

## Выводы

1. На основании полученных ранее данных о протекании выгорания са из шарикового алюмосиликатного катализатора во внутренней диф-ионной области и устанавливающемся при этом послойном режиме про-са, для характеристики регенерируемости алюмосиликатных катализаов введена величина эффективного коэффициента диффузии кислорода три зерна катализатора, и посредством приближенного решения выве-о выражение, позволяющее определять эту величину из эксперименталь- данных.

2. Величина эффективного коэффициента диффузии $D^*$ зависит о пористой структуры регенерируемого катализатора и растет с увеличе нием объема средних пор.

3. Показано, что величина эффективного коэффициента диффузии длительность регенерации, в основном, определяются соотношением объе мов мелких и средних пор.

Ленинградский институт
по переработке нефти

Поступила
10.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Добычин и Ц. М. Клибанова, Ж. физ. химии, 33, 869, 1959
2. Д. П. Добычин и Ц. М. Клибанова, Ж. физ. химии, 33, 1023, 1959
3. Г. М. Панченков, Н. В. Голованов, Изв. АН СССР, Отд. техн. н № 10, 1513, 1951; Н. В. Голованов, Диссертация, М., 1948.
4. В. И. Блинов, Докл. АН СССР, 52, 511, 1946.
5. Л. А. Вулис, Ж. техн. физики, 16, 95, 1946.
6. М. А. Гуревич, И. И. Палеев, Ю. А. Тимошихин, Ж. техн физики, 24, 599, 1954.
7. Я. Б. Зельдович, Ж. физ. химии, 19, 163, 1939.
8. Справочник физ.-химич. и технол. величин, Техн. энциклопедия, т. VII, стр. 24
9. Б. В. Дерягин, Докл. АН СССР, 53, 627, 1946.
10. Д. П. Добычин, Ж. прикл. химии, 32, 2336, 1959.

---

## MODEL STUDIES OF THE REGENERATION OF ALUMOSILICATE CRACKING CATALYSTS

### III. DIFFUSION KINETICS OF THE BURNING OUT OF THE INTERNAL CARBON AND THE EFFECT OF THE POROUS STRUCTURE OF THE CATALYST ON THE RATE OF THE PROCESS

*D. P. Dobychin* and *Ts. M. Klibanova* (*Leningrad*)

Summary

The burning out of the internal carbon from alumosilicate bead catalysts is the slow est stage of the regeneration process and takes place in the internal diffusion regio As characteristic of the regenerative capacity (regeneration rate) of the catalysts (bot with fine and coarse pores) the value of the effective coefficient of diffusion of oxyge $D^*$ in the bead catalyst has been proposed. The method and results of determining $D$ for beads of varying porous structure from data of experiments under simulation conditio have been presented. The value of $D^*$ increases with increasing over-all volume of th medium sized pores (30—150 Å) and is mainly determined by the ratio of the volumes medium and small (up to 30Å) pores.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 8

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

## I. ХАРАКТЕР ПОЛЯРИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ БЕНЗОХИНОН-ГИДРОХИНОН

*М. А. Лошкарев и Б. И. Томилов*

Основные вопросы кинетики электродных процессов изучены главным разом на реакции катодного выделения водорода. Значительный экспе-ментальный и теоретический материал накоплен также для процессов ктрокристаллизации и анодного растворения металлов. Что же каса-я электродных процессов, не сопровождающихся возникновением но- фазы, то они исследованы совершенно недостаточно, а теоретические дпосылки и выводы имеющихся работ часто крайне противоречивы. жду тем исследование таких процессов позволяет наиболее полно уста-вить основные закономерности чисто электрохимической кинетики.

Несмотря на то, что имеется ряд работ, посвященных изучению таких ссических окислительно-восстановительных систем, как хинон — гид-инон, $Fe^{3+}$ — $Fe^{2+}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ — $Fe(CN)_6^{4-}$, J — $J^-$, единого взгляда на роду поляризации в них нет.

Ранее в электрохимической литературе была общепринята точка зре-, согласно которой названные системы обратимы в электрохимическом исле, т. е. отклонение потенциала от равновесного значения при про-кании тока обусловлено только концентрационными изменениями в электродном слое. Считалось, что собственно электродный процесс текает практически без торможения, во всяком случае на платиниро-ном платиновом электроде [1].

Более поздними исследованиями было показано, что наряду с кон-трационной имеет место и химическая поляризация. О. А. Есин и А. Лошкарев [2] объяснили природу химической поляризации при езарядке ионов на основе теории замедленного разряда. Аналогичных ринципе взглядов придерживались в дальнейшем другие исследова-и [3]. Однако в последнее время С. В. Горбачев и О. Б. Хачатурян [4] вратились к первоначальным представлениям в отношении систем $CN)_6^{3-}$ — $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe^{3+}$ — $Fe^{2+}$. Такую точку зрения можно принять ь условно, как первое приближение к действительности. Известно, всякое протекание тока во внешней цепи электрохимической ячейки ачает нарушение термодинамического равновесия, независимо от кон-трационных условий, и должно сопровождаться тем или иным сдвигом енциала по отношению к равновесному значению. Для таких систем, $Fe(CN)_6^{3-}$ — $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe^{3+}$ — $Fe^{2+}$, J — $J^-$, химическая поляризация в асти малых плотностей тока невелика, и в ряде случаев может казать-что собственно электродный процесс протекает без торможения. Одна-при увеличении плотности тока, соответствующем подборе материала ктрода, состава раствора, температуры и т. п. она легко обнаружива-, что видно, в частности, и из опытных данных С. В. Горбачева и Б. Хачатурян [5].

Наличие химической поляризации для системы хинон — гидрохинон о показано еще Габером и Руссом [6]. Розенталь, Лорх и Гаммет [7]

на основе изучения влияния различных факторов на величину поляри-
зации дали приближенное эмпирическое уравнение для зависимост
плотности тока от потенциала, концентрации хинона, гидрохинона
ионов водорода. Авторы ограничились, однако, только начальными участ
ками поляризационных кривых. Левартович [8] при исследовании элек
тролиза хингидрона также применял очень низкие плотности тока. По
лученные опытные данные он истолковал на основе теории Одюбера [9

В работе Феттера [11] электрохимическое поведение системы хинон —
гидрохинон изучено в широком интервале плотностей тока, вплоть д
предельных. Феттер считает, что к объяснению электрохимических пр
цессов в системе хинон — гидрохинон применима развитая им теори
перенапряжения, в основе которой лежит представление о наличии н
скольких потенциалопределяющих ступеней.

В работе С. В. Горбачева и Хр. Ив. Нонински [11] впервые изучалос
влияние температуры на электрохимические процессы в системе хинон —
гидрохинон. Авторы подтвердили, что в определенной области плотносте
тока зависимость $\Delta\varphi - \lg i$ имеет линейный характер, однако они не сд
лали определенных заключений о природе химической поляризации.

В настоящей работе предпринято дальнейшее изучение электрохими
ческих процессов в системах типа хинон — гидрохинон с целью выясне
ния природы поляризации и ее зависимости от основных факторов элект
ролиза.

## Экспериментальная часть

Катодное восстановление хинона и анодное окисление гидрохинона изучалось н
гладком и платинированном платиновом электродах. Были выполнены также отдел
ные опыты с золотым электродом.

Опыты проводились в стеклянном электролизе объемом 150 *мл*. Находящийс
в центре электролизера рабочий электрод представлял собой платиновую пластин
с видимой поверхностью в 10 $см^2$. Вспомогательные электроды располагались симме
рично относительно главного и имели одинаковые размеры. Сосуд помещался в в
носной теплообменник, соединенный с термостатом ТС-15. Измерения выполнялис
в атмосфере азота при одинаковых гидродинамических условиях, что достигалось с
блюдением постоянства скорости вращения мешалки (600 об./мин.).

Поляризация измерялась прямым компенсационным методом при помощи поте
циометра ППТВ. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэл
мент. Установка в целом позволяла определять потенциал электрода с точностью
$\pm0{,}1$ mV. Сила поляризующего тока измерялась многопредельным милливольт-ми
лиамперметром типа М-82. Поляризационные кривые снимались по методу, предл
женному С. В. Горбачевым и Хр. Ив. Нонински [11]: вслед за измерением анодн
поляризации $\Delta\varphi_а$ определялась катодная $\Delta\varphi_к$ при той же плотности тока $i$. Значен
равновесного потенциала контролировалось после каждого очередного замера.

Хингидрон ($Q \cdot H_2Q$) марки «ч. д. а.» дополнительно перекристаллизовывался и
0,0001 *N* HCl при 70°, промывался дистиллированной водой и сушился при комнатн
температуре [7]. Хинон (Q) марки «ч.» дважды возгонялся при атмосферном давл
нии. Гидрохинон ($H_2Q$) марки «в. с.» дважды возгонялся в вакууме.

Предварительная обработка гладкого Pt-электрода производилась нагревани
в хромовой смеси до 125°. После охлаждения электрод промывался дистиллирован
водой и затем выдерживался в ней в течение получаса.

Золотой электрод готовился гальваническим осаждением на платине из 1%-но
цианистого электролита, содержащего избыток цианида. Перед измерениями электр
погружался на короткое время в нагретую до 100° $HNO_3$ (1 : 1), затем промывал
дистиллированной водой и выдерживался в ней также полчаса.

Платинирование выполнялось обычным способом. Перед каждым опытом стар
слой черни снимался, и электрод платинировался заново.

Исследуемые растворы приготовлялись непосредственно перед употреблением
освобожденной от кислорода дистиллированной воде. $Q \cdot H_2Q$ растворялся при 60
Q и $H_2Q$ — при комнатной температуре.

Раствор в электролизере в течение 30 мин. при перемешивании насыщался а
том. Измерения начинались или сразу после прекращения пропускания азо
или через 6—12 час., что ниже специально оговаривается.

Фоном во всех опытах служила 0,1 *N* HCl.

## Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены зависимости $i - \Delta\varphi_к$ для гладкого, платинированного платинового и золотого электродов. Легко видеть, что поляризация в сильной степени зависит от материала электрода. Кривые на рис. 1 имеют ясно выраженные участки предельного тока $I$. Зависимость $I$ от интенсивности размешивания указывает на его диффузионную природу.

На рис. 2 показаны катодные и анодные поляризационные кривые, снятые при различных концентрациях $Q \cdot H_2Q$. Как видно из последнего, во всех случаях значения катодного $I_к$ и анодного $I_а$ предельных токов пропорциональны $c_{Q \cdot H_2Q}$, причем в среднем $I_к : I_а = 1{,}13$. По литературным данным [12], коэффициенты диффузии хинона и гидрохинона при 25° в 0,1 $N$ KCl + $10^{-3}$ $N$ $H_2SO_4$ равны, соответственно, $1{,}18 \cdot 10^{-5}$ и $0{,}99 \cdot 10^{-5}$ *см/сек*. По теории конвективной диффузии В. Г. Левича [13], для не очень больших чисел Рейнольдса (ламинарный поток) предельный диффузионный ток пропорционален $D^{2/3}$. В наших опытах условие строгой ламинарности потока не выполнялось, и такая зависимость, строго говоря, не может быть применена к ним. Из приведенных данных, однако, следует, что отношение коэффициентов диффузии Q и $H_2Q$ в степени $^2/_3$ практически соответствует полученному отношению предельных токов.

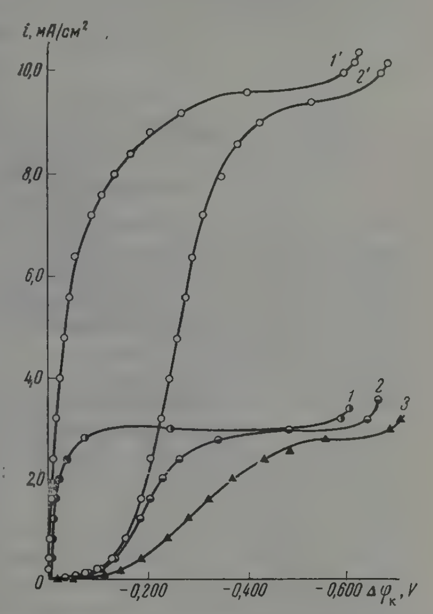



Рис. 1. Зависимость поляризации от материала электрода и размешивания. Скорость вращения мешалки 600 об./мин: *1* — Pt (Pt), *2* — Pt, *3* — Au. Скорость вращения мешалки 2700 об./мин: *1'* — Pt (Pt), *2'* — Pt; $c_{Q \cdot H_2Q} = 0{,}01$ *M*; 25°, время нахождения электрода в растворе до измерений (τ) 30 мин.

Пунктиром на рис. 2 показаны анодная и катодная зависимости $i - \Delta\varphi$, рассчитанные по уравнениям чисто концентрационной поляризации для $c_{Q \cdot H_2Q} = 0{,}015$ *M*:

$$\Delta\varphi_к = \frac{RT}{2F} \lg \left[ \left(1 - \frac{i}{I_к}\right) \Big/ \left(1 + \frac{i}{I_а}\right) \right]; \tag{1}$$

$$\Delta\varphi_а = -\frac{RT}{2F} \lg \left[ \left(1 - \frac{i}{I_а}\right) \Big/ \left(1 + \frac{i}{I_к}\right) \right]. \tag{2}$$

Из сравнения расчетных кривых с опытными видно, что при электролизе хингидрона наряду с концентрационной имеет место значительная химическая поляризация. Наиболее вероятной причиной последней в рассматриваемой системе является активационное торможение акта передачи электронов. Теория замедленного разряда в применении к окислительно-восстановительным системам с учетом обратного процесса и концентрационных изменений в приэлектродном слое дает следующую

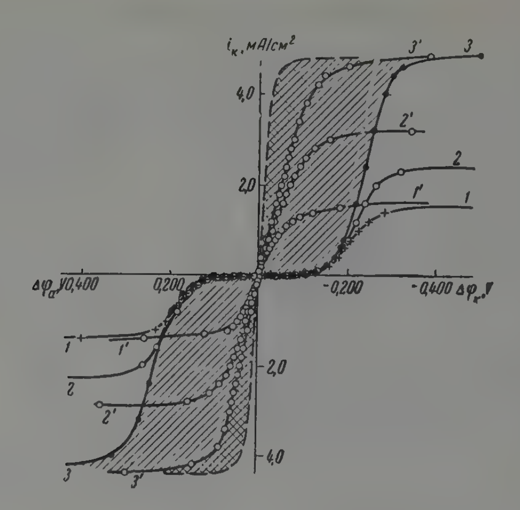



Рис. 2. Катодные и анодные поляризационные кривые для растворов с различной концентрацией хингидрона. Pt: *1* — 0,005; *2* — 0,0076; *3* — 0,015 *M*; Pt (Pt): *1'*— 0,005; *2'* — 0,010; *3'*— 0,015 *M*; 25°, τ = 12 час.

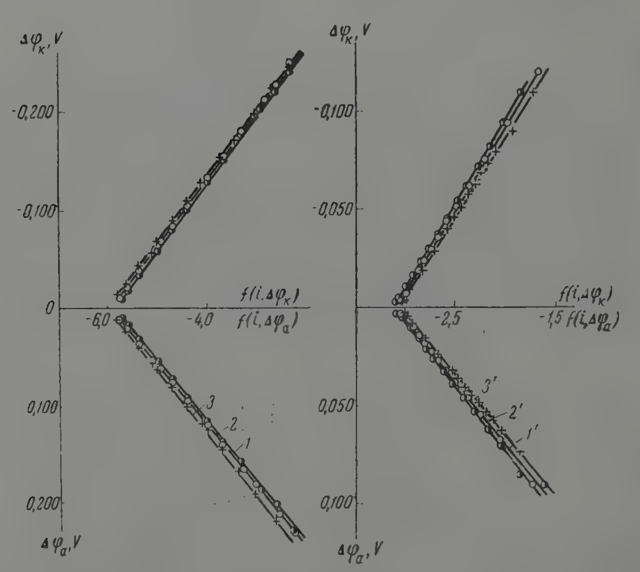



Рис. 3. Пересчет опытных данных рис. 2 в координатах $\Delta\varphi$—$f(i, \Delta\varphi)\cdot\Delta\varphi$—$f(i, \Delta\varphi)$. Обозначения те же, что и на рис. 2

авпсимость между катодной поляризацией и силой тока:

$$\Delta\varphi_{к} = 2{,}303\,\frac{RT}{\alpha nF}\lg i_0 -$$

$$- 2{,}303\,\frac{RT}{\alpha nF}\left\{\lg i - \lg\left[\left(1-\frac{i}{I_{к}}\right)-\left(1+\frac{i}{I_{а}}\right)\cdot 10^{\,nF\Delta\varphi_{к}/2{,}303RT}\right]\right\}. \quad (3)$$

случае анодного процесса уравнение преобразуется к виду

$$\Delta\varphi_{а} = -\,2{,}303\,\frac{RT}{(1-\alpha)\,nF}\lg i_0 +$$

$$2{,}303\,\frac{RT}{(1-\alpha)\,nF}\left\{\lg i - \lg\left[\left(1-\frac{i}{I_{а}}\right)-\left(1+\frac{i}{I_{к}}\right)\cdot 10^{-nF\Delta\varphi_{а}/2{,}303RT}\right]\right\}. \quad (4)$$

Графическая проверка применимости уравнений (3) и (4) к опытным інным приведена на рис. 3. Здесь и в дальнейшем $f(i,\ \Delta\varphi_{к})$ и $f(i,\ \Delta\varphi_{а})$ редставляют собой функции, заключенные в фигурные скобки формул ) и (4). Экспериментальные точки в очень хорошем согласии с уравнеіями укладываются на прямые линии во всем интервале плотностей ока. Найденные по наклону прямых кинетические коэффициенты для атодного ($\alpha$) и анодного ($\beta$) процессов на гладком Pt-электроде в среднем авны, соответственно, 0,44 и 0,48, а на Pt(Pt)-электроде — 0,36 и 0,48. асхождение в величинах $\alpha$ можно объяснить различным состоянием оверхности электродов. Кроме того, следует отметить, что при невыкой суммарной поляризации, имеющей место на Pt(Pt)-электроде, опреление $\alpha$ и $\beta$ менее точно. Сумма $\alpha$ и $\beta$ несколько меньше единицы. Приіны этого будут рассмотрены в следующей статье. Здесь лишь отметим, о на отклонение суммы $\alpha$ и $\beta$ от единицы указывалось также в предыущих работах [9, 10]. Катодные и анодные прямые пересекаются в одной ічке на оси абсцисс, соответствующей значению тока обмена ($i_0$). Знаіния $i_0$ вычислялись нами также из наклона начальных прямолинейных іастков кривых $i - \Delta\varphi$ (рис. 2) по зависимости

$$i_0 = i\,\frac{RT}{\Delta\varphi nF}\,. \quad (5)$$

ак видно из табл. 1, оба метода при $n$ - 2 дали практически совпадаюие результаты.

Таблица 1

**Токи обмена на гладком Pt-электроде (из расчета на видимую поверхность электрода)**

| Концентрация хингидрона, *моль/л* | $i_0$ из наклона начального участка кривых, А/*см*² | $i_0$ из пересечения полулогарифмических прямых с осью абсцисс, А/*см*² |
|---|---|---|
| 0,0050 | $1{,}12\cdot10^{-6}$ | $1{,}12\cdot10^{-6}$ |
| 0,0076 | $1{,}38\cdot10^{-6}$ | $1{,}38\cdot10^{-6}$ |
| 0,0153 | $1{,}02\cdot10^{-6}$ | $1{,}04\cdot10^{-6}$ |

В табл. 1 обращает на себя внимание отсутствие прямой пропорциональности между током обмена и концентрацией хингидрона. Причины ого рассмотрены ниже.

На рис. 4 показаны зависимости $i - \Delta\varphi$ для катодного и анодного роцессов при различных температурах.

На рис. 5 те же данные представлены в координатах $\Delta\varphi - f(i,\ \Delta\varphi)$. всех случаях наклон прямых возрастает с увеличением температуры

Таблица 2

**Зависимость тока обмена и кинетических коэффициентов от температуры**

Гладкий Pt=электрод, $c_{Q \cdot H_2O}$ =0,010 *M*

| t°, C | α | β | α+β | $i_0$, А/см² |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,43 | 0,48 | 0,91 | $3,68 \cdot 10^{-7}$ |
| 15 | 0,43 | 0,48 | 0,91 | $9,10 \cdot 10^{-7}$ |
| 25 | 0,44 | 0,48 | 0,92 | $1,90 \cdot 10^{-6}$ |
| 35 | 0,43 | 0,48 | 0,91 | $4,36 \cdot 10^{-6}$ |
| 45 | 0,44 | 0,49 | 0,93 | $8,70 \cdot 10^{-6}$ |
| 60 | 0,44 | 0,49 | 0,93 | $1,59 \cdot 10^{-5}$ |

в соответствии с изменением фактора $RT/2F$. Кинетические коэффициенты α и β при всех температурах сохраняют постоянные значения — в среднем 0,44 и 0,48. Как и ранее, катодные и анодные прямые пересекаются в одной точке ($i_0$). Ток обмена увеличивается примерно вдвое при повышении температуры на 10° (табл. 2).

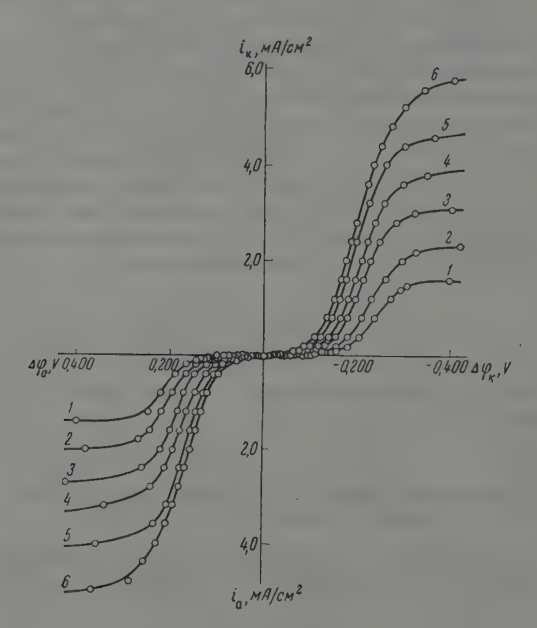



Рис. 4. Зависимость поляризации от температуры.
*1* — 5°; *2* — 15°; *3* — 25°; *4* — 35°; *5* — 45°; *6* — 60°; $c_{Q \cdot H_2Q}$ = 0,01 *M*, τ = 6 час.

Из приведенных данных следует, что заключение Феттера [10] о наличии двух различных токов обмена для катодного и анодного процессов в системе Q — $H_2Q$ и основанные на этом выводы, получившие известное распространение, являются ошибочными. Возможность такой ошибки связана с некоторыми особенностями практического изучения поляризации в системе Q — $H_2Q$. Известно, что Q · $H_2Q$, а также Q и $H_2Q$ неустой-

ивы в водном растворе при повышенной температуре даже в отсутствие ислорода воздуха. Продуктами разложения являются смолистые веества гуминового типа переменного состава. Таким образом, изучаемый створ в обычных условиях всегда в той или иной степени загрязнен римесями. В особенности это относится к хингидрону, перекристаллизоанному при температуре около 70° и растворяемому при нагревании. цитированных выше работах отмечено далее, что поляризация в системе — $H_2Q$ зависит от времени контакта электрода с раствором. Однако не было сделано попыток выяснить причины этой зависимости, и еред измерениями электрод обычно ительное время выдерживался в следуемом растворе, пока поляризация не становилась относительно стоянной [7, 10].

Нами был поставлен ряд опытов целью выяснить, чем обусловлено еличение поляризации и уменьшее тока обмена во времени.

Прежде всего было изучено, как меняется $i_0$ (определяемый по нальному участку кривых $i - \Delta\varphi$) Pt-электроде в растворе хингидна. Оказалось, что $i_0$ вначале еньшается быстро, а затем все бое медленно. Примерно через 6— час. электрод приходит в относительно устойчивое состояние, прим ток обмена уменьшается за это емя в 50—100 раз. Непродолжильная поляризация током выше едельного увеличивает $i_0$ приблизительно до первоначального значеия. После выключения поляризуюго тока $i_0$ вновь уменьшается.

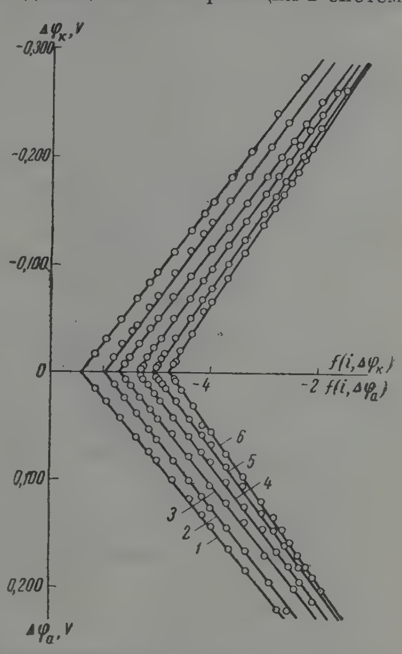



Рис. 5. Пересчет опытных данных рис. 4 в координатах $\Delta\varphi - f(i, \Delta\varphi)$. Обозначения те же, что и на рис. 4

овышением концентрации $Q \cdot H_2Q$ уменьшение $i_0$ во времени протеет быстрее. Следовательно, при одной и той же продолжительности держки электрод, находящийся в контакте с более концентрированным створом хингидрона, пассивируется в большей степени. Поскольку, с угой стороны, повышение концентрации хингидрона увеличивает ток иена, результирующее значение последнего, как это видно из табл. 1, азывается практически не зависящим от $c_{Q-H_2Q}$.

Аналогичные измерения были выполнены для растворов, полученных дельным растворением при комнатной температуре хинона и гидроинона в эквимолекулярном соотношении. Хотя в этом случае $i_0$ не остался постоянным во времени, изменение его было сравнительно очень велико и равномерно: 10—15% в час от первоначального значения. но такие же результаты были найдены при использовании хингидро полученного на холоду из чистых хинона и гидрохинона.

Из приведенных данных следует, что изменение $i_0$ и поляризации во мени определяются главным образом наличием примесей — продуктов ложения хинона и гидрохинона в растворе. При этом влияние приме связано с их адсорбцией на электроде. На это, в частности, указыт отмеченное выше изменение $i_0$ после кратковременной катодной или дной поляризации током, близким к предельному. При большом сдви потенциала относительно нулевой точки происходит десорбция приме с электрода и, соответственно, возрастает $i_0$.

Таким образом, полученные нами данные по электролизу хингидрона равно как и результаты измерений Розенталя, Лорха и Гаммета [7], от носятся к сильно пассивированным за счет адсорбции электродам. Пред ставляло поэтому интерес выполнить сравнительные измерения в усло виях малой пассивации поверхности электродов.

На рис. 6 представлены зависимости $i-\Delta\varphi$ и соответствующие и прямые в координатах $\Delta\varphi-f(i-\Delta\varphi)$, снятые на гладком Pt-электрод

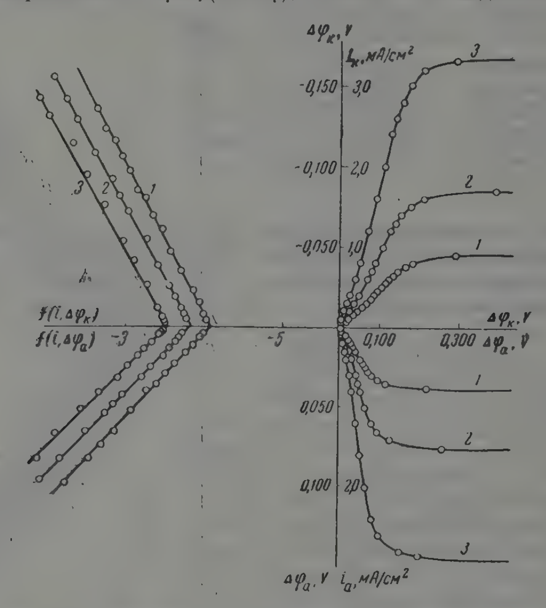



Рис. 6. Зависимость поляризации от концентрации хинона и гидрохинона ($c_Q = c_{H_2Q}$): *1* — 0,00275; *2* — 0,0055; *3* — 0,011 *M*; 25°, $\tau$ = 30 мин.

в растворе хинона и гидрохинона (в эквимолекулярном соотношении) Измерения начинались через 30 мин. после погружения электрода в рас твор, продолжительность измерений — около 30 мин. Можно видеть, чт поляризация катодного и анодного процессов значительно меньше, че в опытах с хингидроном при длительной выдержке электрода в растворе а ток обмена при равновесном потенциале приблизительно на два поряд ка выше. Величины $i_0$ одинаковы при экстраполяции как с катодной, та и с анодной стороны и прямо пропорциональны концентрации $Q(H_2Q)$

На рис. 7 показано, как изменяется $\Delta\varphi_к$ на гладком электроде пр введении в раствор $Q-H_2Q$ незначительных количеств адсорбируемы добавок. Отчетливо видно, что добавление к раствору незначительног количества продуктов разложения (ПР) хингидрона (водный раствор $Q \cdot H_2$ выдерживался 3 часа при 90°) резко увеличивает поляризацию. Инте ресно отметить, что изменяется не только ток обмена, но и наклон полу логарифмических прямых, причем $\alpha$ и $\beta$ принимают значения, аналоги ные тем, которые получаются при электролизе хингидрона. Аналогично действие оказывает введение некоторых других добавок. В качестве пр мера на рис. 7 показаны результаты измерений при введении в раство продуктов окисления (ПО) пирогаллола и катионной высокомолекулярно добавки «выравнивателя А». Здесь также наряду с уменьшением ток обмена наблюдается изменение $\alpha$ и $\beta$.

Отмеченное торможение электрохимических процессов в системе хи-
он — гидрохинон за счет появления на электроде молекулярных адсорб-
ионных слоев может быть истолковано в рамках теории замедленного
азряда на основе представлений, сформулированных А. Н. Фрумкиным
4]. Согласно А. Н. Фрумкину, константу $k$ в общем кинетическом урав-
нии следует заменить на $k_1 = kf(\Gamma)$, где $f(\Gamma)$ — некоторая функция от

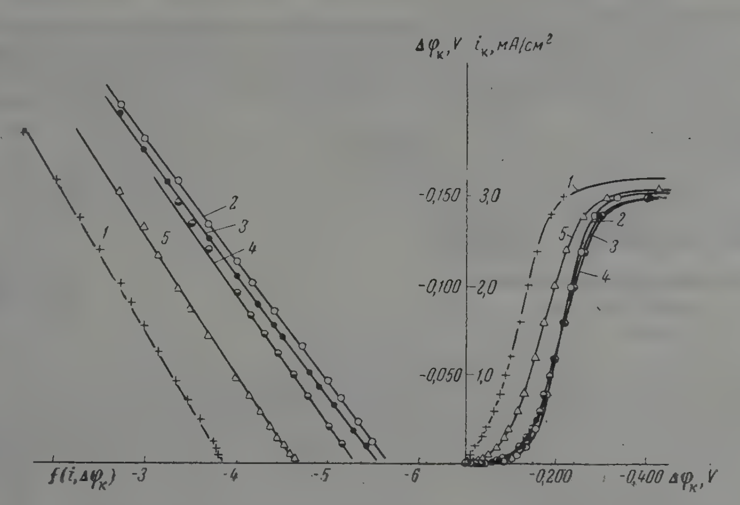



Рис. 7. Влияние адсорбции на поляризацию. 1 — 0,01 $M$ Q + 0,01 $M$ $H_2Q$; 2 — 0,01 $M$Q · $H_2Q$; 3 — 0,01 $M$ Q + 0,01 $M$ $H_2Q$ + 0,05 г ПР; 4 — 0,01 $M$ Q+0,01$M$ $H_2Q$ + 0,05 г А; 5—0,01 $M$Q + 0,01 $M$$H_2Q$+0,05 г продуктов окисления пирогаллола

сорбированного количества Г, удовлетворяющая условию $f(0) = 1$ и
ывающая при возрастании Г. В первом приближении

$$\frac{i'_0}{i_0} = f(\Gamma), \qquad (6)$$

$i'_0$ — ток обмена в присутствии поверхностноактивных веществ, $i_0$ —
обмена в стандартных условиях.

Если условно принять в качестве стандартных измерения в растворе
— $H_2Q$ ($\tau$ = 30 мин.), то можно ориентировочно рассчитать значения
) для опытов с ясно выраженным влиянием адсорбции (кривые 2—5
рис. 7). Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Влияние адсорбции на кинетические параметры**

| Состав раствора | α | $i_0$, А/см² | f (Г) |
|---|---|---|---|
| 0,01 $M$ Q+0,01 $M$ $H_2Q$ | 0,34 | $1,38 \cdot 10^{-4}$ | 1,000 |
| 0,01 $M$ Q—$H_2Q$ | 0,44 | $2,34 \cdot 10^{-6}$ | 0,017 |
| 0,01 $M$ Q+0,01 $M$ $H_2Q$+0,05 г ПР | 0,44 | $2,88 \cdot 10^{-6}$ | 0,022 |
| 0,01 $M$ Q+0,01 $M$ $H_2Q$+0,05 г А | 0,44 | $5,13 \cdot 10^{-6}$ | 0,037 |
| 0,01 $M$ Q+0,01 $M$ $H_2Q$+0,05 г ПО | 0,40 | $2,24 \cdot 10^{-5}$ | 0,162 |

## Выводы

1. Изучена поляризация катодного и анодного процессов в систем бензохинон — гидрохинон на гладком платиновом, платинированном пла тиновом и золотом электродах в зависимости от скорости размешивани электролита, концентрации хинона и гидрохинона (при эквимолекуляр ном соотношении), температуры.

2. Показано, что наряду с концентрационной на всех электродах имее место и химическая поляризация, которая обусловлена торможение акта передачи электронов. Опытные данные хорошо согласуются с общи уравнением теории замедленного разряда во всем изученном интервал плотностей тока, начиная от очень малых значений ($10^{-6}$ А/*см*$^2$) и д предельных ($1\cdot10^{-3}$ — $5\cdot10^{-3}$ А/*см*$^2$).

3. Показано влияние адсорбции на характер поляризационных кри вых. Тормозящее действие адсорбционных слоев рассмотрено в рамка теории замедленного разряда.

Химико-технологический
институт

Поступила
15.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Glasstone, Electrolytic Oxidation and Reduction, London, 1935.
2. О. А. Есин, М. А. Лошкарев, Ж. физ. химии, 13, 794, 1939.
3. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 15, 768, 1941; K. J. Vetter, Z. phys Chem., 194, 284, 1950; 195, 270, 337, 1950; 196, 360, 1951; 199, 22, 300, 1952; Z. Elektrochem., 55, 121, 1951, 56, 931, 1952; 59, 596 (1955); Z. Naturforsch., 7a 328, 1952; J. V. Petrocelli, J. Electrochem. Soc., 98, 187, 291, 1951.
4. С. В. Горбачев, О. Б. Хачатурян, Ж. физ. химии, 31, 928, 2526 1957; О. Б. Хачатурян, С. В. Горбачев, Научн. докл. высш. шк. вып. 1, 19, 1958.
5. О. Б. Хачатурян, Дисс., М., 1958.
6. F. Haber, R. Russ, Z. phys. Chem., 47, 257, 1904.
7. R. Rosenthal, A. E. Lorch, L. P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1795, 1937.
8. E. Lewartowicz, J. chim. phys., 49, 564, 573, 1952.
9. R. Audubert, J. Phys. et radium, (8), 3, 81, 1942.
10. K. J. Vetter, Z. Elektrochem., 56, 797, 1952.
11. Хр. Ив. Нонински, Дисс., М., 1955.
12. Э. А. Айказян, Ю. В. Плесков, Ж. физ. химии, 31, 205, 1957.
13. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952
14. А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, 85, 373, 1952.

---

## KINETIC STUDIES OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION-REDUCTION REACTION

### I. THE CHARACTER OF THE POLARIZATION IN THE SYSTEM BENZOQUINONE — HYDROQUINONE

***M. A. Loshkarev*** **and** ***B. I. Tomilov*** *(Dniepropetrovsk)*

Summary

The polarization of cathodic and anodic processes in the system benzoquinone—hyd roquinone on smooth platinum, platinated platinum and gold electrodes has been studie in relation to the rate of stirring of the electrolyte, concentration of the quinone an hydroquinone (at equimolecular ratios) and temperature. It has been shown that i addition to concentration polarization chemical polarization, due to retardation of elect ron transfer, takes place with all the electrodes. Experimental data are in goo agreement with the slow discharge theory over the entire range of current densitie investigated, beginning with very low values ($10^{-6}$ *A*/cm$^2$) and to the limiting value ($1.10^{-3}$—$5.10^{-3}$ *A*/см$^2$). The effect of adsorption on the nature of the polarization curve has been shown. The retarding effect of the adsorption layers has been discussed i terms of the slow discharge theory.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 8

# НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ТЕПЛОТ, ЭНЕРГИЙ И ЭНТРОПИЙ ГИДРАТАЦИИ ОТДЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗБАВЛЕНИИ И 25° С

***В. П. Васильев, Е. К. Золотарев, А. Ф. Капустинский, К. П. Мищенко, Е. А. Подгорная и К. Б. Яцимирский***

В период с 1950 г. в работах К. Б. Яцимирского [1], К. П. Мищенко 2] и А. Ф. Капустинского [3] были опубликованы значения химических еплот ($\Delta H_h^i$) и энергий ($\Delta Z_h^i$) гидратации отдельных ионов, а также ряд еличин для энтропий ($\overset{\circ}{S_i}$) отдельных ионов в водных растворах. В пос- едние годы имело место значительное пополнение термохимических ха- актеристик, лежащих в основе расчетов термодинамических эффектов идратации, а ряд табличных величин подвергся существенному пере- мотру. Кроме того, несколько отличающиеся между собой пути расчетов использование различных экспериментальных данных привели к тому, го близкие друг к другу значения, фигурировавшие в работах вышеука- анных авторов, все же иногда несколько отличались. Это, естественно, тавило в затруднительное положение читателя, желавшего выбрать для воих целей наиболее надежное значение.

Все эти причины заставили нас произвести тщательный и согласован- ый между нами пересмотр наиболее вероятных значений $\Delta H_h^i$, $\Delta S_h^i$ и $\Delta Z_h^i$.

Большинство химических теплот гидратации вычислялось нами двумя риемами. Во-первых, при помощи термохимического уравнения

$$\Delta H_h^i = (-\Delta H_{\text{aq}}^i + \Delta H_{\text{газ}}^i - 102{,}5 \cdot n) \text{ ккал/г-ион}, \qquad (1)$$

де $\Delta H_h^i$ — изменение энтальпии при переходе иона из газообразного остояния в вакууме в воду при условиях бесконечного разбавления (хи- ическая теплота гидратации); $\Delta H_{\text{aq}}^i$ и $\Delta H_{\text{газ}}^i$ — стандартные изменения нтальпии при образовании данного иона, соответственно, в растворе и газообразном состоянии; — 102,5 *ккал/г-ион* — стандартное изменение нтальпии при образовании гидратированного протона в бесконечно раз- авленном водном растворе [1], вычисленное на основе наиболее надежных ермохимических данных и с допущением равенства химических теплот идратации ионов $Cs^+$ и $J^-$ [2]; $n$ — заряд иона.

Значения $\Delta H_{\text{aq}}^i$ и $\Delta H_{\text{газ}}^i$ частью взяты из сборника Бюро стандартов 4]. Для ряда щелочных ионов, ионов галогенов и многоатомных ионов ыли использованы значения, полученные А. Ф. Капустинским и . Б. Яцимирским [5, 6], а также данные Притчарда [7], так как ими чтены более точные величины электронного сродства.

Параллельно для ряда ионов вычисление химических теплот гидрата- ии проведено другим путем. Как известно, суммарная химическая теп- ота гидратации электролита $\Delta H_h^{\pm}$ при бесконечном разведении связана энергией кристаллической решетки $\Delta H_{\text{реш}}$ и с первой интегральной теп- отой растворения $\Delta H_0$ соотношением:

$$\Delta H_h^{\pm} = -\Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_0. \qquad (2)$$

Энергия решетки в свою очередь обычно находится из термохимического цикла по уравнению:

$$\Delta H_{\text{реш}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{крист}} + \nu_{\text{кат}} \Delta H^{\circ}_{\text{кат (газ)}} + \nu_{\text{ан}} \Delta H^{\circ}_{\text{ан (газ)}}, \quad (3)$$

где $\Delta H^{\circ}_{\text{кат (газ)}}$ и $\Delta H^{\circ}_{\text{ан (газ)}}$ — соответственно, стандартные теплоты образования газообразных катиона и аниона из простых веществ; $\nu_{\text{кат}}$ и $\nu_{\text{ан}}$ — отвечающие формуле данного электролита коэффициенты; $\Delta H^{\circ}_{\text{крист}}$ — стандартная теплота образования кристаллического электролита.

Использование этих уравнений позволяет найти суммарные теплоты гидратации для серии солей с общим катионом или общим анионом, разделить для каждой соли $\Delta H_h^{\pm}$ между катионом и анионом, основываясь на принятии того же допущения $\Delta H_h^{Cs^+} = \sim \Delta H_h^{J^-}$, какое было сделано выше, и затем взять среднее значение теплоты гидратации отдельного иона, опирающееся на термохимические данные для двух, трех, а иногда для большего числа электролитов.

В основу расчетов были также положены материалы указанных выше источников [4—7].

Такой путь вычисления $\Delta H_h^i$ должен приводить к сглаживанию погрешностей термохимических данных, относящихся к одному какому-нибудь электролиту или иону. При усреднении использовались термохимические величины для фторидов, хлоридов, бромидов, йодидов и нитратов. Данные для сульфатов в расчет не принимались, так как К. Б. Яцимирским было показано, что погрешность значения теплоты образования иона $SO_4^{2-}$ очень велика ($\pm$ 12 *ккал*) [6].

Отклонение отдельных значений $\Delta H_h^i$, найденных из термохимических данных для одного электролита, от средней величины меньше 1% и только в случае иона $Hg^{2+}$ достигает 1%. В качестве иллюстрации приводим результаты такого расчета для ионов $K^+$ и $Te^+$: для иона калия из термохимических данных для KCl, KBr и KJ получены $\Delta H_h^{K^+}$, соответственно равные — 80; —81 и —81 *ккал/г-ион*; для иона $Te^+$ из данных для TeCl, TeBr, TeJ и $TeNO_3$, соответственно, —81; — 82,8; — 81,6 и — 81,8 *ккал/г-ион*.

Сопоставление химических теплот сольватации отдельных ионов, полученных вторым приемом расчета, с величинами, вычисленными первым путем, показывает, что расхождения нигде не превышают 0,5%.

В столбце 2 таблицы даны окончательные, наиболее вероятные в настоящее время, значения — $\Delta H_h^i$, взятые как среднее из данных, полученных первым и вторым приемами расчета. Можно ожидать, что влияние погрешностей, содержащихся в исходных термохимических величинах, сведено здесь до возможного минимума.

В столбцах 3 и 4 той же таблицы приведены исходные данные для расчета $\Delta S_h^i$ — химической энтропии гидратации ионов; $S^0_{\text{aq}}$ — стандартные энтропии водных ионов, отнесенные к энтропии протона в водном растворе $S^{\circ}_{H^+} = 0$; $S^{\circ}_{\text{газ}}$ — стандартные энтропии газообразных ионов.

Энтропии газообразных одноатомных ионов взяты из статьи [8]; энтропии газообразных многоатомных ионов — из работы [9]. Энтропии ионов в водном растворе заимствованы из данных Бюро стандартов [4] и монографии Латимера [10]. Исключение составляют нижеследующие ионы, данные для которых почерпнуты из отдельных работ: $Co^{2+}$ [11]; $Ni^{2+}$[12]; $Mn^{2+}$ [13]; $Sn^{2+}$ [14]; $Sr^{2+}$ [15] и $Cu^+$ [16].

В столбце 5 таблицы приведены химические энтропии гидратации отдельных ионов, взятые с обратным знаком ($-\Delta S_h^i$) и, так же как

**Наиболее вероятные значения химических теплот, энтропий и энергий гидратации отдельных ионов при бесконечном разведении и 25°**

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ион | $-\Delta H_h^i$, *ккал/г-ион* | $\overset{\circ}{S}_{aq}$, э. ед. $(S_H^0=0)$ | $S^\circ_{газ}$, э. ед. | $-\Delta S_h^i$, э. ед. $(\overset{\circ}{S}_H=0)$ | $-\Delta Z_h^i$, *ккал/г-ион* |
| $Ag^+$ | 117 | 17,67 | 39,95 | 15,93 | 113 |
| $Al^{3+}$ | 1125 | —74,9 | 35,82 | 104,4 | 1094 |
| $Ba^{2+}$ | 320 | 3 | 40,67 | 31 | 310 |
| $Be^{2+}$ | 601 | —55 | 32,56 | 81 | 577 |
| $Br^-$ | 76 | 19,29 | 39,06 | 13,42 | 72 |
| $Ca^{2+}$ | 386 | —13,2 | 37,00 | 43,9 | 373 |
| $Cd^{2+}$ | 439 | —14,6 | 40,08 | 48,3 | 425 |
| $Ce^{3+}$ | 860 | —44 | 44,29 | 82 | 836 |
| $Ce^{4+}$ | 1566 | — | — | — | — |
| $Cl^-$ | 84 | 13,2 | 36,64 | 17,1 | 79 |
| $Co^{2+}$ | 499 | —26,7 | 42,73 | 63,1 | 480 |
| $Cr^{2+}$ | 450 | — | — | — | — |
| $Cs^+$ | 67 | 31,8 | 40,58 | 2,4 | 66 |
| $Cu^+$ | 146 | 9,4 | 38,38 | 22,6 | 139 |
| $Cu^{2+}$ | 509 | —23,6 | 41,94 | 59,2 | 491 |
| $F^-$ | 116 | —2,3 | 34,78 | 30,7 | 107 |
| $Fe^{2+}$ | 467 | —27,1 | 42,36 | 63,1 | 448 |
| $Fe^{3+}$ | 1056 | —70,1 | 41,55 | 105,3 | 1025 |
| $Ga^{3+}$ | 1131 | —83 | 38,63 | 115 | 1097 |
| $Hg^{2+}$ | 443 | —5,4 | 41,80 | 40,9 | 431 |
| $J^-$ | 67 | 26,14 | 40,54 | 8,05 | 64 |
| $In^{3+}$ | 994 | —62 | 40,14 | 96 | 965 |
| $K^+$ | 81 | 24,5 | 37,03 | 6,2 | 79 |
| $La^{3+}$ | 796 | —39 | 40,71 | 73 | 774 |
| $Li^+$ | 127 | 3,4 | 31,77 | 22,0 | 121 |
| $Mg^{2+}$ | 467 | —28,2 | 35,51 | 57,4 | 450 |
| $Mn^{2+}$ | 449 | —19,1 | 41,50 | 54,3 | 433 |
| $Na^+$ | 101 | 14,4 | 35,35 | 14,6 | 97 |
| $Ni^{2+}$ | 511 | —29,4 | 42,51 | 65,6 | 491 |
| $Pb^{2+}$ | 362 | 5,1 | 41,90 | 30,2 | 353 |
| $Ra^{2+}$ | 310 | 13 | 42,16 | 23 | 303 |
| $Rb^+$ | 75 | 29,7 | 39,26 | 3,2 | 74 |
| $S^{2-}$ | 320 | —6,4 | 36,34 | 36,4 | 309 |
| $Sc^{3+}$ | 958 | —56 | 37,35 | 87 | 932 |
| $Se^{2-}$ | — | 0 | 39,02 | 33 | — |
| $Sn^{2+}$ | 379 | —15,0 | 40,24 | 48,9 | 364 |
| $Sr^{2+}$ | 353 | —6,3 | 39,33 | 39,3 | 341 |
| $Tl^+$ | 82 | 30,4 | 41,86 | 5,1 | 80 |
| $Tl^{3+}$ | 1012 | —42 | 41,86 | 78 | 988 |
| $V^{3+}$ | 877 | —48 | 39,38 | 81 | 853 |
| $Zn^{2+}$ | 496 | —25,45 | 38,46 | 57,56 | 479 |
| $AsO_4^{3-}$ | — | —34,6 | 67,4 | 95,6 | — |
| $BH_4^-$ | — | 26,3 | 44,5 | 11,8 | — |
| $BrO_3^-$ | — | 38,5 | 67,5 | 22,2 | — |
| $CH_3COO^-$ | 101 | — | — | — | — |
| $ClO_3^-$ | 69 | — | — | — | — |
| $ClO_4^-$ | 54 | 43,2 | 62,9 | 13,3 | 50 |
| $CN^-$ | 83 | 22 | 44,9 | 23 | 76 |
| $CNO^-$ | 93 | — | — | — | — |
| $CNS^-$ | 74 | 36 | — | — | — |
| $CO_3^{2-}$ | 127 | —12,7 | 58,7 | 65,3 | 108 |
| $CrO_4^{2-}$ | — | 9,2 | 64,7 | 49,1 | — |
| $HCOO^-$ | 99 | — | — | — | — |
| $HCO_3^-$ | 91 | — | — | — | — |
| $HS^-$ | 82 | — | — | — | — |
| $JO_4^-$ | — | 52,8 | 70,2 | 11,0 | — |

*Продолжение*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ион | $-\Delta H_h^i$, *ккал/г-ион* | $\overset{\circ}{S}_{aq}$ $(\overset{\circ}{S}_H=0)$ | $S^\circ$ газ, э. ед. | $-\Delta S_h^i$ э. ед. $(\overset{\circ}{S}_H=0)$ | $-\Delta Z_h^i$, *ккал/г-ион* |
| $MnO_4^-$ | 59 | 45,4 | 64,5 | 12,7 | 55 |
| $MoO_4^{2-}$ | — | 14 | 69,8 | 49 | — |
| $NH_4^+$ | 78 | 26,97 | 44,5 | 11,1 | 75 |
| $NO_2^-$ | 98 | — | — | — | — |
| $NO_3^-$ | 74 | 35,0 | 58,3 | 16,9 | 69 |
| $OH^-$ | 122 | —2,52 | 41,5 | 37,6 | 111 |
| $PO_4^{3-}$ | — | —52 | 63,5 | 109 | — |
| $ReO_4$ | — | 54,5 | 70,2 | 9,3 | — |
| $SO_3^{2-}$ | — | — 7 | 63,4 | 64 | — |
| $SO_4^{2-}$ | 265 | 4,1 | 63,0 | 52,5 | 249 |
| $SeO_4^{2-}$ | — | 5,7 | 67,48 | 55,4 | — |
| $H^+$ | 265 | — | — | — | — |
| $H_3O^+$ | 110 | — | — | — | — |

$\overset{\circ}{S}_{aq}$, отнесенные к $\overset{\circ}{S}_{H^+_{aq}} = 0$. Химические энтропии гидратации вычислялись по уравнению

$$\Delta S_h^i = \overset{\circ}{S}_{aq} - \overset{\circ}{S}_{газ} + R \ln 24{,}45, \quad (4)$$

где слагаемое $R \ln 24{,}45$ введено для учета различия в стандартных состояниях иона в газе (1 *моль* на 24,45 *л*) и в растворе (1 *г-ион*/1000 *г* $H_2O$). Численное значение этого члена равно 6,35 э. ед. Поэтому уравнение (4) в окончательном виде может быть написано так:

$$\Delta S_h^i = (\overset{\circ}{S}_{aq} - \overset{\circ}{S}_{газ} + 6{,}35) \text{ э. ед.} \quad (5)$$

Для перехода от условных величин $\overset{\circ}{S}_{aq}$ и $\Delta S_h^i$, отнесенных к $\overset{\circ}{S}_{H^+_{aq}} = 0$ и «абсолютным» величинам необходимо приписать протону в водном растворе определенное стандартное значение энтропии. Сопоставление литературных данных [17—19] приводит к заключению, что в настоящее время, по-видимому, наиболее вероятным значением следует считать $\overset{\circ}{S}_{H^+_{aq}} = -3{,}4$ э. ед. [19]. Читатель, желающий перейти от относительных $\overset{\circ}{S}_{aq}$ к «абсолютным» величинам, должен к соответствующим значениям столбца 3 таблицы в случае катиона алгебраически прибавить $n\,(-3{,}4)$ э. ед., а в случае аниона — вычесть $n\,(-3{,}4)$ э. ед. Здесь $n$ — заряд соответствующего иона. Далее, подставляя в уравнение (5) «абсолютные» значения $\overset{\circ}{S}_{aq}$, можно вычислить «абсолютные» химические энтропии гидратации $\Delta S_h^i$. Мы предпочли отказаться от внесения этих данных в таблицы, так как выбор величины для энтропии протона в водном растворе все же пока является до известной степени произвольным.

Наконец в последнем 6 столбце таблицы даны наиболее вероятные значения изменений изобарного потенциала ($\Delta Z_h^i$) при гидратации ионов (химические энергии гидратации). Эти величины вычислены по уравнени

$Z_h^i = \Delta H_h^i - T\,\Delta S_h^i$, причем при расчете использованы $\Delta S_h^i$, отнесен-е к $S^\circ_{H^+_{aq}} = 0$, т. е. величины столбца 5 таблицы.

Следует отметить, что использование энтропий водных ионов, отне-нных к $S^\circ_{H^+_{aq}} = 0$, или их «абсолютных» значений, приводит к различиям величинах $\Delta Z_h^i$, лежащим в пределах погрешности. Поэтому значения го столбца практически не зависят от выбора «абсолютного» значе-ия $S^\circ_{H^+_{aq}}$.

## Выводы

На основе тщательной ревизии термохимических данных, использо-ния новых экспериментальных материалов и сопоставления различных иемов расчета даны для 69 ионов наиболее вероятные значения хими-ских теплот, энтропий и энергий их гидратации при 25° в бесконечно збавленных растворах.

Поступила
15.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1951.
К. П. Мищенко, Ж. физ. химии, 26, 1736, 1952; К. П. Мищенко и Э. И. Квят, Ж. физ. химии, 28, 1451, 1954.
А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский, Ж. физ. химии, 27, 433, 1953.
Selected values of chemical thermodynamic properties. Nat. Bur. Standards, Washington, Circ. 500, 1952.
А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Ж. общ. химии, 26, 941, 1956.
К. Б. Яцимирский, Ж. общ. химии, 26, 2376, 1956.
H. O. Pritchard, Chem. Rev., 52, 529, 1953.
В. П. Васильев, Е. К. Золотарев, К. Б. Яцимирский, Ж. физ. химии, 33, 328, 1959.
К. Б. Яцимирский, Ж. физ. химии, 31, 2121, 1957.
В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, М., 1954.
М. С. Барвинок, Информ. бюл. Военно-трансп. акад., № 9, 20, 1946.
М. С. Барвинок, Ж. общ. химии, 20, 208, 1950.
А. Ф. Капустинский, Ж. физ. химии, 15, 220, 1941.
А. Ф. Капустинский, Ж. физ. химии, 15, 645, 1941.
А. Ф. Капустинский, Н. П. Дезидерьева, Trans. Faraday Soc., 42, 69, 1946.
D. Wagman, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5463, 1951.
E. D. Eastman, J. Amer. Chem. Soc., 50, 292, 1928.
H. D. Crockford, J. L. Hall, J. Phys. a. Coll. Chem., 54, 731, 1950.
J. C. Goodrich, F. M. Coga, E. E. Morse, R. G. Preston, M. B. Loung, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4411, 1950.

---

## MOST PROBABLE VALUES FOR THE CHEMICAL HEATS, ENERGIES AND ENTROPIES OF HYDRATION OF INDIVIDUAL IONS AT INFINITE DILUTION AND 25°C

*. P. Vasil'ev, E. K. Zolotarev, A. F. Kapustinskiǐ, K. P. Mischenko, E. A. Podgornaya* and *K. B. Yatsimirskiǐ* (*Moscow*)

Summary

On the ground of a careful revision of the available thermochemical data as well as use of new experimental results and comparison of different methods of calculation most probable values of the chemical heats, entropies and energies of hydration 25° C d infinite dilution are given for 69 ions.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ХРОМ — ТАНТАЛ

*Г. О. Пилоян, А. М. Евсеев и Я. И. Герасимов*

Термодинамические функции сплавов хрома и тантала определялись методом измерения давления насыщенного пара хрома.

Для измерения давления насыщенного пара хрома нами был применен метод эффузии Кнудсена. Мелко измельченный сплав помещался в эффузионную камеру из тантала. Сплавы хрома и тантала хрупкие и легко поддаются измельчению в ступке. Нагрев камеры осуществлялся током высокой частоты. Испаряющийся хром осаждался на кварцевом колпачке, который затем взвешивался на полумикровесах. После определения количества испарившегося хрома расчет давления пара хрома производился по формуле:

$$p = \frac{\Delta G}{S\tau k}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (1)$$

где $p$ — давление насыщенного пара, $\Delta G$ — количество испарившегося хрома, $\tau$ — время экспозиции, $S$ — площадь эффузионного отверстия, $k$ — коэффициент Клаузинга, $M$ — атомный вес хрома.

Площадь эффузионного отверстия изменялась в пределах $4 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ *см*$^2$, время $\tau$ — от 2 до 6 час., толщина эффузионной диафрагмы равнялась 0,08 *мм*. Подробнее метод измерения давления насыщенного пара описан в работе [1].

Измерение давления пара хрома в системе хром — тантал производилось в интервале 1228,5—1303,5°. Всего было исследовано восемь сплавов. Для каждого из них измерялось от трех до шести значений давления пара хрома при различных температурах. Сплавы приготовлялись из электролитического хрома (99,7 вес.%) и тантала (99,5 вес.%).

По экспериментальным значениям давления пара чистого хрома были рассчитаны коэффициенты уравнения:

$$\lg p_{(мм)} = -\frac{18600}{T} + 9{,}751. \quad (2)$$

Это уравнение значительно отличается от уравнения Шпейзера, Джонстона и Блекбэрна [2] и Гульбранзена и Эндрью [3]:

$$\lg p_{(am)} = -\frac{20473}{T} + 7{,}467. \quad (3)$$

Наши данные близки к значениям давления пара, рассчитанным по уравнению:

$$\lg p_{(мм)} = -\frac{18650}{T} + 10{,}05, \quad (4)$$

которое приводит Кубашевский [4] на основании термодинамических расчетов Келли [5], и лежат выше данных работы [2] на графике $\lg p - 1/T$ (рис. 1).

Следует отметить, что в работе [2] был использован метод Лэнгмюра — испарение с открытой поверхности, тогда как мы использовали метод

течения через малое отверстие. Кроме того, ряд металлов значительно ижает давление пара хрома даже при небольших загрязнениях — поядка 0,5%. Хотя в работе [2] был использован хром со степенью чисто- 99,7% (примесь по данным авторов $Cr_2O_3$), можно полагать, что метод энгмюра в случае хрома дает заниженные езультаты, а наши данные более близки к стинным значениям давления пара хрома, к как они лежат выше данных работы [2] рис. 1.

Отклонения рассчитанных по уравнению (2) ачений $p$ от опытных составляют не более %.

Для расчета активностей хрома в сплавах ром — тантал нами были определены опытые значения давления пара хрома над сплами при двух температурах: 1501,5 и 76,5° K. Эти данные приведены в табл. 1.

Активность хрома определялась по отноению:

$$a_{\mathrm{Cr}} = \frac{p}{p_0}, \qquad (5)$$

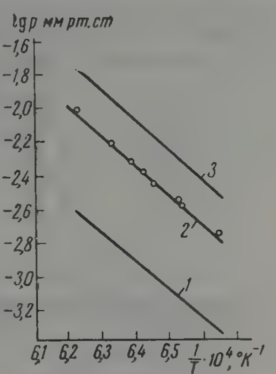



Рис. 1. Зависимость lg $p$ от $^1/T$ для хрома: *1* — экстраполировано по данным [2]; *2* — наши данные; *3* — экстраполировано по данным [4]

е $p_0$ — давление пара чистого хрома, $p$ — вление пара хрома над сплавами при той температуре. Экспериментальные и сглаенные значения активностей хрома даны в табл. 2. Из этих нных рассчитаны значения парциальных мольных теплот обраования сплавов для хрома при температуре 1538° K — середина исслеванного температурного интервала (табл. 3) по уравнению:

$$\overline{\Delta H}_{\mathrm{Cr}} = -4{,}576\, T_1 T_2 \frac{\lg a_2 - \lg a_1}{T_2 - T_1}, \qquad (6)$$

е $a_1$ — активность хрома при температуре 1501,5° K, $a_2$ — активность ома при температуре 1576,5° K.

Таблица 1

**Давление насыщенного пара хрома в системе хром—тантал**

| $N_{\mathrm{Cr}}$ | $p$, мм рт. ст. | | $N_{\mathrm{Cr}}$ | $p$, мм рт. ст. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1501,5° K | 1576,5° K | | 1501,5° K | 1576,5° K |
| 1,00 | $2{,}33\cdot10^{-3}$ | $8{,}81\cdot10^{-3}$ | 0,671 | $0{,}85\cdot10^{-3}$ | $2{,}46\cdot10^{-3}$ |
| 0,985 | $1{,}70\cdot10^{-3}$ | $6{,}24\cdot10^{-3}$ | 0,465 | $0{,}44\cdot10^{-3}$ | $1{,}46\cdot10^{-3}$ |
| 0,924 | $1{,}04\cdot10^{-3}$ | $3{,}77\cdot10^{-3}$ | 0,350 | $0{,}44\cdot10^{-3}$ | $1{,}46\cdot10^{-3}$ |
| 0,871 | $1{,}02\cdot10^{-3}$ | $3{,}43\cdot10^{-3}$ | 0,155 | $0{,}23\cdot10^{-3}$ | $0{,}71\cdot10^{-3}$ |
| 0,776 | $1{,}02\cdot10^{-3}$ | $3{,}43\cdot10^{-3}$ | | | |

По уравнению:

$$\overline{\Delta S_a} = -4{,}576 \frac{T_2 \lg a_2 - T_1 \lg a_1}{T_2 - T_1} \qquad (7)$$

ссчитаны парциальные мольные энтропии образования сплавов для ома (табл. 3).

Таблица 2

**Активности хрома в системе хром—тантал**

| $N_{Cr}$ | $a=p/p_0$ 1501,5° K | $a=p/p_0$ 1576,5° K | $N_{Cr}$ | $a=p/p_0$ 1501,5° K | $a=p/p_0$ 1576,5° K |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,000 | 1,000 | 1,000 | 0,671 | 0,363 | 0,279 |
| 0,985 | 0,729 | 0,708 | 0,600 | 0,280 | 0,222 |
| 0,924 | 0,446 | 0,428 | 0,465 | 0,190 | 0,166 |
| 0,871 | 0,439 | 0,389 | 0,350 | 0,190 | 0,166 |
| 0,776 | 0,439 | 0,389 | 0,155 | 0,093 | 0,080 |
| 0,700 | 0,382 | 0,305 | | | |

Таблица 3

**Парциальные термодинамические функции для хрома в сплавах хрома и тантала**

| $N_{Cr}$ | $\overline{\Delta H}_{Cr}$, *кал* | $\overline{\Delta S}_{Cr}$ *кал/г-ат. град.* | $\Delta\mu_{Cr}$, *кал* | $N_{Cr}$ | $\overline{\Delta H}_{Cr}$, *кал* | $\overline{\Delta S}_{Cr}$ *кал/г-ат. град.* | $\Delta\mu_{Cr}$, *кал* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,000 | 0 | 0 | 0 | 0,671 | 16620 | 13,57 | —4264 |
| 0,985 | 1880 | 2,02 | —1229 | 0,650 | 15880 | 13,29 | —4573 |
| 0,924 | 2500 | 3,63 | —3087 | 0,600 | 13730 | 12,27 | —5154 |
| 0,871 | 7515 | 7,02 | —3289 | 0,465 | 8527 | 9,73 | —6447 |
| 0,776 | 7515 | 7,02 | —3289 | 0,350 | 8527 | 9,73 | —6447 |
| 0,720 | 13513 | 11,26 | —3816 | 0,155 | 13441 | 14,58 | —8998 |

Интегральные теплоты и энтропии образования сплавов хрома и тантала рассчитаны по уравнениям Дюгема — Маргулеса:

$$\Delta H = N_{Ta}\int\limits_0^{N_{Cr}} \overline{\Delta H}_{Cr}\, d\frac{N_{Cr}}{N_{Ta}},$$

$$\Delta S = N_{Ta}\int\limits_0^{N_{Cr}} \overline{\Delta S}_{Cr}\, d\frac{N_{Cr}}{N_{Ta}}, \quad (8)$$

графическим интегрированием. Результаты этих расчетов даны на рис. 2 и 3.

Известна только неполная фазовая диаграмма системы хром — тантал, данная Кубашевским и Шпейделем [6]. Согласно этой диаграмме области твердого раствора тантала в хроме лежит в границах от 0 до 8 вес.% тантала при температуре порядка 1400°. Гетерогенная область от 8 до 60 вес.% тантала представляет собой смесь двух фаз: твердого раствора тантала в хроме и, предположительно, твердого раствора на базе соединения $Ta_2Cr_3$.

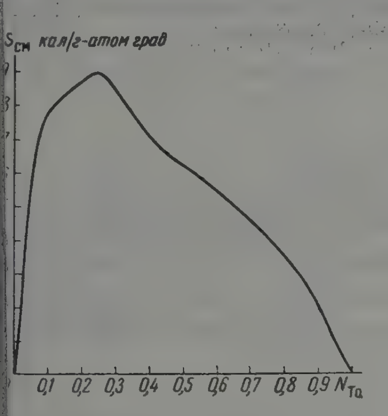
Однако Дьюз и Мартенс [7] нашли, что состав промежуточной фазы отвечает формуле $TaCr_2$. Ими было проведено исследование структуры этой фазы. Оно показало, что кристаллическая структура этой фазы испытывает полиморфное превращение между 1375 и 1590°— переход от кубической гранецентрированной к гексагональной плотнейшей упаковке структуре.

Так как отношение радиусов $r_{Cr}/r_{Ta} = 1{,}15$, то согласно условиям существования фазы Лавеса, которые дали Г. Б. Бокий и Э. Е. Вайнштейн [8], существование фазы $TaCr_2$ вполне возможно.

Наши данные по активностям хрома в сплавах хрома и тантала отображают существование твердого раствора со стороны хрома до 7ат.% 

казывают на существование гетерогенной области и твердого раствора основе $TaCr_2$. Со стороны тантала, по-видимому, существует твердый створ хрома в тантале до 30 ат.% хрома.

Активности хрома в сплавах отвечают большим отрицательным отклониям от закона Рауля. Парциальные и интегральные теплоты образония сплавов положительны. Наибольшая парциальная теплота образония для хрома приходится на состав, отвечающий стехиометрически




с. 2. Интегральная энтропия образования сплавов хрома и тантала

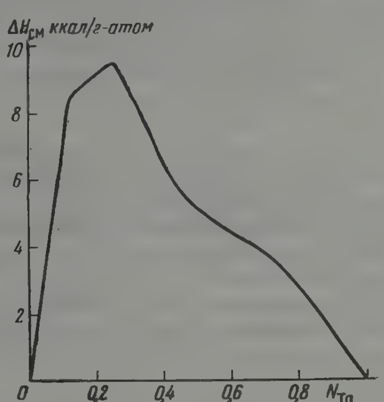



Рис. 3. Интегральная теплота образования сплавов хрома и тантала

зе $TaCr_2$. Объяснение этому можно найти, во-первых, в предположении лее слабых взаимодействий хрома с танталом, чем хрома с атомами ома, во-вторых, в искажениях решетки сплавов. Большое значение в диусах атомов хрома и тантала ($r_{Cr} = 1{,}27$ Å; $r_{Ta} = 1{,}46$ Å) должны зывать как статические, так и динамические искажения решетки. О том, сколько развиты эти искажения, можно судить по большой величине тропии образования сплавов (рис. 3). По-видимому, большие (до 8 *кал/г-. град.*) положительные отклонения энтропии образования сплавов идеальных значений указывают в основном на возрастание динамиких искажений решетки в сплавах по сравнению с чистыми металлами. нечно, изменение позиционной энтропии при переходе от одной криаллической структуры к другой при образовании сплавов играет некорую роль, но это изменение не должно достигать больших значений. то же время колебательная энтропия может сильно возрастать при мах изменениях симметрии решетки, т. е. при малых изменениях сил епления в кристалле. Так как колебательная энтропия может быть язана с характеристической температурой Дебая, то ясно, что определние изменения колебательной энтропии в сплавах имеет важное значее для характеристики прочности межатомных связей в сплавах.

Высказанные соображения имеют отношение как к промежуточной зе $TaCr_2$, так и к сплавам в области твердых растворов.

## Выводы

1. Исследованы термодинамические свойства сплавов системы хром—нтал при температурах 1228—1303°.
2. Подтверждено существование промежуточной фазы $TaCr_2$.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 15.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА


1. Я. И. Герасимов, А. М. Евсеев, Г. В. Пожарская, Исследовани по жаропрочным сплавам, т. III, М. 1958, стр. 56.
2. R. Speiser, H. G. Johnston, P. J. Blakburn, J. Amer. Chem. Soc 72, 4142, 1950.
3. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. Elektrochem. Soc., 99 402, 195
4. О. Кубашевский, Термохимия в металлургии, М., 1954.
5. K. K. Kelly, Bull. U. S. Bur., Min., № 383, 1935.
6. O. Kubaschewski, A. H. Speidel, J. Inst. Metalls, 75, 417, 1949.
7. P. Duwez a. H. Martens, J. Metalls, 73, 58, 1952.
8. Г. Б. Бокий и Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, Сер. хим., 4, 24 1943.


---

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ALLOYS OF THE SYSTEM CHROMIUM — TANTALUM

***G. O. Piloyan, A. M. Evseev* and *Ya. I. Gerasimov*** *(Moscow)*

### Summary

The thermodynamic properties of alloys of the system chromium — tantalum hav been investigated at 1228—1303° C. The existence of the intermediate phase $TaCr_2$ ha been confirmed.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 8

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЦЕТИЛЕНА

## IV. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТАНА ИЗ АЦЕТИЛЕНА

*Р. М. Флид*

В литературе установилось довольно единодушное мнение о том, что ;акции каталитического присоединения различных молекул HX (где — CN, Cl, Br, J, $CH_3COO$ и другие) к ацетилену считаются родствен- ми и однотипными по механизму и стадиям присоединения. В общем учае присоединение молекул HX к ацетилену рассматривается как следовательная двухстадийная реакция [1]:

$$CH \equiv CH + HX \rightarrow CH_2 = CHX$$

$$CH_2 = CHX + HX \begin{cases} \nearrow CH_2X - CH_2X \\ \searrow CH_3 - CHX_2 \end{cases}$$

первой стадии образуется только винилпроизводное. Во второй стадии гут быть получены несимметричные или симметричные двузамещенные оизводные этана или их смесь. Однако четких экспериментальных дан- х, подтверждающих последовательный характер реакции во всех слу- ях, не имеется. Отсутствуют и объяснения причин образования изоме- в $C_2H_4X_2$.

Согласно принятому в литературе методу возможность осуществления следовательной реакции может быть иллюстрирована термодинамиче- им анализом системы реакций:

$$\underset{I-X}{C_2H_{2\,(г)}} + \underset{A-X}{HX_{(г)}} \rightleftarrows \underset{X}{CH_2 = CHX_{(г)}} \quad (K_1) \qquad (1)$$

$$\underset{X-V}{CH_2 = CHX} + \underset{A-X-V}{HX} \rightleftarrows \underset{V}{C_2H_4X_{2(г)}} \quad (K_2) \qquad (2)$$

ксимально возможный выход конечного продукта (V) может быть опре- іен при совместном решении выражений для закона действующих масс уравнений (1) и (2). Проведенный нами анализ в интервале 300—600° K казывает, что $K_1 = 10^{10} - 10^4$ (при X — Cl, Br, J, $CH_3COO$, CN) приводит к значению V, практически равному нулю. Таким образом, кой метод анализа исключает возможность образования молекул $H_4X_2$ в результате последовательной реакции.

Так как указанные реакции протекают в присутствии катализаторов, правильнее, по нашему мнению, рассмотреть следующую систему акций:

$$C_2H_{2(г)} + HX_{(г)} + B \rightleftarrows CH_2 = CHX \cdot B \quad (K_3) \qquad (3)$$

$$CH_2 = CHX \cdot B \rightleftarrows CH_2CHX_{(г)} + B \quad (K_4) \qquad (4)$$

$$CH_2 = CHX \cdot B + HX_{(г)} \rightleftarrows C_2H_4X_{2(г)} + B \quad (K_5), \qquad (5)$$

е $CH_2 = CHX \cdot B$ — состояние молекулы винилпроизводного, связан- го катализатором B (на поверхности или в растворе) в виде какого- бо комплекса.

Общей стадией для получения $CH_2 = CHX_{(г)}$ и $C_2H_4X_{2(г)}$ являетс образование комплекса $CH_2 = CHX \cdot B$. Направление реакций по (4 или (5) и соотношение образующихся продуктов будут определяться, следовательно, соотношением $K_4 : K_5$. Значения $K_4$ и $K_5$ не могут быть рассчитаны из-за отсутствия термодинамических параметров для комплек- са $CH_2 = CHX \cdot B$. Параметры комплекса при этом будут различными в зависимости от химической природы катализатора и его состояния в реакции.

Из термодинамических параметров компонентов реакции могут быть рассчитаны лишь константы равновесий $K_1$ и $K_2$ реакций (1) и (2). Одна- ко при комбинировании выражений для закона действующих масс из уравнений (1)—(5) получаем

$$\frac{K_5}{K_4} = K_2$$

В таблице приведены соответствующие значения констант равновеси для различных реакций присоединения HX к винилпроизводным с обра- зованием несимметричных ($K'_2$) и симметричных ($K''_2$) изомеров некоторы двузамещенных производных этана, рассчитанные по наиболее достовер- ным данным [2].

Из данных таблицы следует, что во всех случаях термодинамически более вероятным является образование симметричных двузамещенны этана. Из несимметричных производных могут быть получены со значи- тельными выходами в широком интервале температур лишь $CH_3CHJ_2$ и $CH_3CH(CN)_2$.

Этилидендиацетат практически вообще не может быть получен, а $CH_3CHCl_2$ и $CH_3CHBr_2$ — лишь в незначительных количества до 400—450°K. При более высоких температурах реакция практически н может иметь места.

Вместе с тем, анализ экспериментальных данных, полученных рядом исследователей [1], показывает, что в некоторых случаях, в частност при каталитическом присоединении HBr и $CH_3COOH$ к ацетилену, наряд с винилпроизводными могут быть получены в значительных количества несимметричные этилидендибромид и этилидендиацетат. Это приводит предположению о возможном другом пути образования указанных про- дуктов, помимо последовательного присоединения молекул HBr $CH_3COOH$ к соответствующим винилпроизводным.

| | Реакция | Значение $K_p$ для реакций | | | | при T °K | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CH_2{=}CHX_{(г)} + HX_{(г)} \rightleftarrows CH_3CHX_2 (K'_2)$ | | | | $CH_2{=}CHX(г) + HX(г) \rightleftarrows CH_2X{-}C$ | | |
| | | 300° | 400° | 500° | 600° | 300° | 400° | 500° |
| 1 | $CH_2{=}CHCl_{(г)}+$ $+HCl_{(г)}$ | 3,3 | $2{,}3\cdot10^{-2}$ | $1{,}6\cdot10^{-3}$ | $2{,}4\cdot10^{-4}$ | $8\cdot10^{2}$ | 2,2 | $6{,}6\cdot10^{-2}$ |
| 2 | $CH_2{=}CHBr_{(г)}+$ $HBr_{(г)}$ | $6{,}6\cdot10^{1}$ | $3\cdot10^{-1}$ | $1\cdot10^{-2}$ | $1{,}5\cdot10^{-3}$ | $3{,}3\cdot10^{3}$ | 3,6 | $6{,}2\cdot10^{4}$ |
| 3 | $CH_2{=}CHJ_{(г)}+$ $+HJ_{(г)}$ | $1{,}8\cdot10^{6}$ | $1{,}6\cdot10^{2}$ | 2,1 | $1{,}3\cdot10^{-1}$ | $1{,}6\cdot10^{7}$ | $3{,}4\cdot10^{3}$ | $3\cdot10^{1}$ |
| 4 | $CH_2{=}$ $CHOCOCH_{3(г)}+$ $+CH_3COOH_{(г)}$ | $1{,}05\cdot10^{-2}$ | $2{,}7\cdot10^{-4}$ | $3{,}3\cdot10^{-5}$ | $8{,}1\cdot10^{-6}$ | $2\cdot10^{-4}$ | $2{,}2\cdot10^{-5}$ | $5{,}6\cdot10^{-6}$ |
| 5 | $CH_2{=}CHCN_{(г)}+$ $+HCN_{(г)}$ | $1{,}7\cdot10^{12}$ | $2{,}5\cdot10^{7}$ | $2\cdot10^{4}$ | $1{,}2\cdot10^{2}$ | $1{,}6\cdot10^{15}$ | $5{,}5\cdot10^{9}$ | $9{,}3\cdot10^{5}$ |

При изучении кинетики жидкофазного гидробромирования ацетилена присутствии солей ртути нами [4] было установлено, что продуктами еакции являются бромистый винил и этилидендибромид. Скорость обраования этилидендибромида возрастает симбатно с повышением концентраии бромной ртути в контактном растворе. Кинетические данные могли ыть однозначно интерпретированы только при допущении наличия двух араллельных реакций, приводящих к одновременному образованию броистого винила и несимметричного этилидендибромида.

$$C_2H_2 + HBr \rightarrow CH_2 = CHBr \qquad (6)$$

$$C_2H_2 + 2HBr \rightarrow CH_3CHBr_2. \qquad (7)$$

Образование этих же продуктов мы наблюдали и при газофазном интезе, что находится в согласии с данными Вибо [3]. Этот вывод, полуенный из кинетических данных, подтверждается еще и тем, что в аналоичных условиях опыта бромистый винил присоединяет бромистый водоод с образованием другого изомера — симметричного дибромэтана $CH_2 = CHBr + HBr \rightarrow BrCH_2 - CH_2Br$.

При газофазном каталитическом присоединении уксусной кислоты к цетилену нами было показано [6], что имеют место две параллельные еакции:

$$C_2H_2 + CH_3COOH_{(г)} \rightarrow CH_2 = CHOCOCH_{3(г)} \qquad (9)$$

$$C_2H_2 + (CH_3COOH)_{2(г)} \rightarrow CH_3CH\,(OCOCH_3)_{2(г)} \qquad (10)$$

аправление реакции по (9) или (10) определяется соотношением мономерой и димерной форм уксусной кислоты в реакционной смеси. Специальыми опытами было установлено, что винилацетат не способен к присоедиению уксусной кислоты ни в жидкой (в присутствии солей ртути), ни в азовой (в присутствии солей цинка) фазах, что подтверждает правильость проведенного нами термодинамического расчета.

При гидройодировании ацетилена в присутствии солей ртути, растворенных в водном растворе йодистоводородной кислоты [5], нами был ыделен лишь единственный продукт — симметричный дийодэтан. Этот е продукт образуется с большой скоростью и при присоединении HJ йодистому винилу. Скорость этой реакции значительно превышает скоость гидройодирования ацетилена. Это является прямым указанием на , что 1,2-дийодэтан образуется из ацетилена в результате двухстадийой последовательной реакции, причем суммарная скорость процесса пределяется скоростью первой стадии:

$$C_2H_2 + HJ \rightarrow CH_2 = CHJ; \qquad (11)$$

$$CH_2 = CHJ + HJ \rightarrow JCH_2 - CH_2J. \qquad (12)$$

В отличие от жидкофазного гидройодирования, в парофазном процес в присутствии $HgJ_2$-уголь, образуются $CH_2 = CHJ$, $CH_3CHJ_2$ и $JCH_2 - $ $H_2J$ . В этих условиях, по-видимому, имеют место следующие реакции:

$$C_2H_2 + HJ \rightarrow CH_2 = CHJ; \qquad (11)$$

$$CH_2 = CHJ + HJ \rightarrow JCH_2 - CH_2J; \qquad (12)$$

$$C_2H_2 + 2HJ \rightarrow CH_3CHJ_2, \qquad (13)$$

о подтверждается и тем, что парофазное гидройодирование йодистого нила также приводит к образованию единственного продукта — 1,2-йодэтана.

Образование $NC - CH_2 - CH_2 - CN$ наряду с акрилонитрилом зачено и при парофазном гидроцианировании ацетилена [1]. При жидкоазном гидрохлорировании ацетилена в присутствии солей ртути [5]

был выделен только хлористый винил

$$C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl. \quad (14)$$

Однако при парофазном проведении процесса в присутствии $HgCl_2$-уголь в интервале 120—150° С наряду с хлористым винилом образуется незначительное количество (1—0,2%) несимметричного этилидендихлорида. С повышением температуры выше 200° образования этилидендихлорида не наблюдается. Гидрохлорирование хлористого винила в интервале 120—180° также приводит к образованию незначительных количеств (0,5—1%) этилидендихлорида.

Таким образом, экспериментальные данные в согласии с термодинамическим анализом позволяют считать, что в некоторых случаях (присоединение $CH_3COOH$, HBr, HJ) несимметричные двузамещенные этана образуются не в результате последовательного присоединения указанных молекул к соответствующим винилпроизводным, а при непосредственном их взаимодействии с ацетиленом. Лишь в случае гидрохлорирования ацетилена этилидендихлорид образуется в результате последовательной реакции

$$C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl \quad (14$$

$$CH_2 = CHCl + HCl \rightarrow CH_3CHCl_2 \quad (15$$

При присоединении других галоидоводородов (HBr, HJ) продуктами последовательного присоединения HX к винилпроизводным в присутствии солей ртути являются симметричные дигалоидэтаны.

Образование различных изомеров $C_2H_4X_2$ при каталитическом присоединении HX к винилпроизводным можно объяснить, по нашему мнению, различным характером активации молекулы винилпроизводного катализатором. Можно полагать, что при активации молекула винилпроизводного должна ориентироваться к катализатору той частью, при присоединении которой образуется более прочный комплекс (при отсутствии стерических препятствий). При катализе солями тяжелых металлов, типа солей ртути, обладающих акцепторной способностью к притяжению пары π-электронов, можно себе представить два случая:

а) активируется группа $CH_2$ винильного радикала. Вызываемое при этом дополнительное смещение электронов к группе $CH_2$ приводит к присоединению молекулы HX по правилу Марковникова с образованием несимметричных продуктов. Первичный акт может быть схематически изображен следующим образом:

$$X_nMe \leftarrow \overset{-\delta}{CH_2} \rightleftharpoons \overset{+\delta}{CH} \leftarrow \overset{-\delta}{X}. \quad (16$$

б) катализатор оттягивает группу X. В пределе это может привести к образованию иона $MeX_{n+1}$ (если катализатор $MeX_n$). Это вызывает уменьшение электронной плотности группы $CH_2$ винильного радикала в результате электромерного эффекта

$$\overset{+\delta}{CH_2} = CH - X \longrightarrow MeX_n \quad (17$$

В этом случае присоединение молекулы HX должно протекать против правила Марковникова с образованием симметричных двузамещенных этана.

Возможность оттягивания катализатором группы X винилпроизводного должна определяться двумя факторами: сродством катализатора к X с образованием (в пределе) иона $MeX_{n+1}^-$ и прочностью связи C — X. Проиллюстрируем это на примере гидрогалоидирования соответствующих галоидвинилов. При катализе соответствующими солями ртути устой

ивость ионов $HgX_3^-$ и $HgX_4^{2-}$ возрастает в ряду $HgCl_3^-$ ($HgCl_4^{2-}$) < $HgBr_3^-$($HgBr_4^{2-}$) < $HgJ_3^-$ ($HgJ_4^{2-}$). С другой стороны, прочность связи — X понижается в следующем порядке Cl > Br > J. Таким образом, руднее всего должна происходить активация $CH_2$ = CHCl и легче всего — $H_2$ = CHJ.

Это и является, по нашему мнению, причиной образования симметричных дигалоидэтанов при гидробромировании и гидройодировании $CH_2$ = CHBr и $CH_2$=CHJ. При гидрохлорировании хлористого винила активация $CH_2$-группы происходит предпочтительнее и усиливается с повышением температуры, что приводит к образованию несимметричного этилдендихлорида. В обоих случаях присоединение молекулы HX к активированной молекуле винилпроизводного должно начинаться, по-видимому, нуклеофильной атаки $X^-$ по месту наименьшей плотности электронов.

Такое предположение основано на экспериментальных данных. Так, например, в воднокислотных растворах соответствующих солей ртути идробромирование бромистого винила протекает значительно медленнее, ем гидройодирование йодистого винила, хотя потенциал контактного аствора в первом случае выше. Нами было замечено также, что гидроодирование ацетилена и йодистого винила имеет место и в отсутствие атализатора (в водном растворе KJ), в то время как гидробромирование цетилена и бромистого винила в этих условиях (в водном растворе KBr) рактически не наблюдалось. При наличии в обоих случаях ионов $H_3O^+$ азличие в скоростях присоединения молекул HX может быть объяснено ишь различием в нуклеофильной реакционноспособности $J^-$ и $Br^-$.

## Выводы

1. Рассмотрены условия образования двузамещенных производных тана при каталитическом присоединении различных аддендов к ацетиену.

2. Рассмотрены причины, вызывающие образование различных изомеов (симметричных и несимметричных) двузамещенных производных эта при каталитическом присоединении различных аддендов к винилпроизводным.

Московский институт тонкой химической технологии им. Ломоносова

Поступила 17.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

Ю. Ньюлэнд и Р. Фогт, Химия ацетилена, ИИЛ, 1947, стр. 157, 204, 215, 240; П. Фрам, Мономеры, сб. статей, ИИЛ, 1951, стр. 5, 58.
F. D. Rossini, D. D. Wagman et al., Selected Values of Chem. Thermodynamic Properties, Nat. Bur. Stand. Washington, Circ. № 600, 1952.
В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, ВХО им. Менделеева, 1949; М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, ГХИ, 1953.
Wibaut, Z. Elektrochem., 35, 602, 1929; Recueil trav. chim., 50, 313, 1934.
Р. М. Флид и В. А. Миронов, Докл. АН СССР, 114, 347, 1957.
Р. М. Флид, В. А. Миронов, В. М. Островская, Н. И. Аронова, Ж. физ. химии, 33, 119, 1959.
Р. М. Флид и А. В. Чирикова, Ж. общ. химии, 27, 1256, 1957.

## NETICS AND MECHANISM OF CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF ACETYLENE

### IV. ON THE MECHANISM OF THE FORMATION OF DISUBSTITUTED ETHANE DERIVATIVES FROM ACETYLENE

***R. M. Flid*** *(Moscow)*

Summary

The conditions and causes for the formation of various disubstituted ethane derivaves (symmetric and asymmetric) in the catalytic addition of various addends to acetylene d to vinyl derivatives have been considered.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ОПЫТНЫХ ДАННЫХ ПО РАВНОВЕСИЮ ЖИДКОСТЬ — ПАР В СИСТЕМЕ КИСЛОРОД — АРГОН

*Г. Б. Наринский*

Экспериментальные данные по равновесию жидкость — пар в системе кислород — аргон для 90,5; 100; 110 и 120° К [1] были подвергнуты термодинамическому анализу с целью подтверждения их достоверности.

Общее дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса [2] для сосуществующих фаз бинарных двухфазных систем при $T = \text{const}$ имеет вид

$$\left[v'' - v' - (y - x)\left(\frac{\partial v''}{\partial y}\right)_{P,\,T}\right] dP = (y - x)\left(\frac{\partial^2 Z''}{\partial y^2}\right)_{P,\,T} dy. \quad (1)$$

В этом уравнении: $P$ — давление, $T$ — температура, $v$ — объем, $Z$ — изобарный потенциал, $y$ — содержание второго компонента (применительно к системе кислород — аргон) — аргона в паровой фазе, $x$ — содержание второго компонента в жидкой фазе, штрих относится к жидкой фазе, два штриха относятся к паровой фазе.

Применительно к условиям наших опытов, в которых давление не превышало 13 *ата*, для паровой фазы удовлетворительным является выводимое методами статистической термодинамики уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом:

$$Pv'' = RT\left(1 + \frac{B}{v''}\right). \quad (2)$$

Для бинарной газовой смеси второй вариальный коэффициент определяется выражением:

$$B = B_{11}(1 - y)^2 + 2B_{12}(1 - y)\,y + B_{22}y^2, \quad (3)$$

где $B_{11}$, $B_{22}$ — вириальные коэффициенты для чистых компонентов; $B_{12}$ — коэффициент, зависящий только от температуры [3].

Решая уравнение (2) относительно $v''$, получаем

$$v'' = \frac{RT}{P}\,\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4PB}{RT}}\right). \quad (4)$$

Находим также

$$\frac{\partial v''}{\partial y} = \frac{\partial B/\partial y}{\sqrt{1 + \frac{4PB}{RT}}}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 v''}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 B/\partial y^2}{\sqrt{1 + \frac{4PB}{RT}}} - \frac{(4P/RT)\,(\partial B/\partial y)^2}{2\left(1 + \frac{4PB}{RT}\right)^{3/2}}. \quad (6)$$

В этих уравнениях $B$ определядтся по уравнению (3),

$$\frac{\partial B}{\partial y} = 2[-B_{11}(1 - y) + B_{12}(1 - 2y) + B_{22}y], \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 B}{\partial y^2} = 2\,[B_{11} - 2B_{12} + B_{22}]. \quad (8)$$

Вторая производная изобарного потенциала по составу определяется ыражением (см., например, [4]):

$$\frac{\partial^2 Z''}{\partial y^2} = \int_{P_0}^{P} \frac{\partial^2 v''}{\partial y^2} dP + RT\frac{1}{y(1-y)}. \tag{9}$$

Подставляя в последнее уравнение значение $d^2v''/dy^2$ из (6), получаем

$$\frac{\partial^2 Z''}{\partial y^2} = \int_{P_0}^{P} \frac{\partial^2 B/\partial y^2}{\sqrt{1+\frac{4PB}{RT}}} dP - \int_{P_0}^{P} \frac{(4P/RT)(\partial B/\partial y)^2}{2\left(1+\frac{4PB}{RT}\right)^{3/2}} dP + RT\frac{1}{y(1-y)}.$$

После интегрирования, учитывая, что

$$\sqrt{1+\frac{4P_0B}{RT}} = 1,$$

обозначая

$$\sqrt{1+\frac{4PB}{RT}} = G, \tag{10}$$

ходим

$$\frac{\partial^2 Z''}{\partial y^2} = RT\left[\frac{\partial^2 B/\partial y^2}{B}(G-1) - \frac{(\partial B/\partial y)^2}{4B^2}\left(G+\frac{1}{G}-2\right) + \frac{1}{y(1-y)}\right]. \tag{11}$$

Подставляя значения из уравнений (4), (5), (10) и (11) в уравнение (1) лучаем

$$\left[\frac{RT}{P}\frac{1}{2}(1+G) - v' - (y-x)\frac{\partial B/\partial y}{G}\right]dP =$$

$$= (y-x)\,RT\left[\frac{\partial^2 B/\partial y^2}{B}(G-1) - \frac{(\partial B/\partial y)^2}{4B^2}\left(G+\frac{1}{G}-2\right) + \frac{1}{y(1-y)}\right]dy.$$

После некоторых преобразований находим

$$\ln P = \frac{(y-x)\left\{1+\left[\frac{\partial^2 B/\partial y^2}{B}(G-1) - \frac{(\partial B/\partial y)^2}{4B^2}\left(G+\frac{1}{G}-2\right)\right]y(1-y)\right\}}{y(1-y)\left[\frac{1}{2}(1+G) - \frac{Pv'}{RT} - (y-x)\frac{P}{RT}\frac{\partial B/\partial y}{G}\right]}dy \tag{12}$$

Полученное выражение является частным случаем уравнения Гиббса—огема, когда паровая фаза подчиняется уравнению состояния со вторым риальным коэффициентом (2), и непосредственно связывает общее давние системы с составом равновесно сосуществующих фаз жидкости и ра при постоянной температуре. Чтобы применить выведенные выше равнения для обработки опытных данных по равновесию жидкость — р в системе кислород — аргон, необходимо располагать значениями ъемов жидких кислородо-аргонных смесей и значениями вторых виальных коэффициентов для газовых смесей.

Так как объем жидкости в условиях наших опытов не превышал 5÷6% от объема пара, то можно, без существенного влияния на результаты счетов по уравнениям, принять, что объем жидкой фазы аддитивно ладывается из объемов чистых компонентов, т. е., что

$$v' = (v_1^0)'(1-x) + (v_2^0)'x. \tag{13}$$

Объемы жидких кислорода и аргона, определенные интерполяцией нных работы [5], приведены в табл. 1

При определении вириальных коэффициентов газовых смесей мы воспользовались законом соответственных состояний. Гуггенгеймом [6] было

показано, что значения приведенных вириальных коэффициентов различных газов удовлетворительно укладываются на одну общую кривую:

$$\frac{B}{v^{\text{кр}}} = f\left(\frac{T}{T^{\text{кр}}}\right). \tag{14}$$

На эту кривую укладываются не только вириальные коэффициенты чистых газов, но и коэффициенты $B_{12}$ для газовых смесей, причем критический объем газовой смеси определяется по уравнению:

$$(v_{12}^{\text{кр}})^{1/3} = \frac{1}{2}(v_{11}^{\text{кр}})^{1/3} + \frac{1}{2}(v_{22}^{\text{кр}})^{1/3}, \tag{15}$$

а критическая температура — по уравнению:

$$T_{12}^{\text{кр}} = (T_{11}^{\text{кр}} T_{22}^{\text{кр}})^{1/2}. \tag{16}$$

В последних уравнениях: $v_{11}^{\text{кр}}, v_{22}^{\text{кр}}$ — критические объемы, а $T_{11}^{\text{кр}}$, $T_{22}^{\text{кр}}$ — критические температуры чистых компонентов.

Таблица 1

| $T$, °K | $(v_1^0)'$, см³/моль | $(v_2^0)'$, см³/моль |
|---|---|---|
| 90,5 | 27,9 | 29,1 |
| 100 | 29,2 | 30,3 |
| 110 | 30,7 | 31,9 |
| 120 | 32,6 | 34,4 |

Значения вириального коэффициента кислорода $B_{11}$ были взяты из статьи ван-Ламмерна [7], второй вириальный коэффициент аргона $B_{22}$ мы вычислили по коэффициентам сжимаемости, определенным в работе [8].

Приведенные вириальные коэффициенты кислорода и аргона были отложены на график в зависимости от приведенной температуры. По полученной кривой были вычислены значения коэффициента $B_{12}$ для кислородо-аргонных смесей, которые, наряду со значениями вириальных коэффициентов для кислорода и аргона, приведены в табл. 2

Таблица 2

| $T$, °K | $B_{11}$, см³/моль | $B_{22}$, см³/моль | $B_{12}$, см³/моль |
|---|---|---|---|
| 90,5 | —221 | —216 | —218,5 |
| 100 | —189 | —184 | —186,5 |
| 110 | —160 | —156 | —158 |
| 120 | —136 | —132 | —134 |

Как видно из таблицы, коэффициент $B_{12}$ является средним арифметическим от вириальных коэффициентов чистых компонентов.

Следовательно, согласно (8)

$$\frac{\partial^2 B}{\partial y^2} = 0, \tag{17}$$

а согласно (7) и (17)

$$\frac{\partial B}{\partial y} = B_{22} - B_{11}. \tag{18}$$

Из табл. 2 видно также, что $B_{22} - B_{11}$ очень мало по сравнению с $B$. Учитывая это и (17), в уравнении (12) мы можем опустить члены, содержащие $\left(\frac{\partial B / \partial y^2}{B}\right)$ и $\partial^2 B / \partial y^2$. Можно также пренебречь последним членом в квадратных скобках в знаменателе, максимальная величина которого в условиях наших опытов не превышает 0,0003. Таким образом, для обработки данных по фазовым равновесиям в системе кислород — аргон может быть применено уравнение:

$$d \ln P = \frac{y - x}{y(1-y)\left[\frac{1}{2}(1+G) - \frac{Pv'}{RT}\right]} dy. \tag{19}$$

Взяв интеграл и обозначив для краткости

$$\frac{1}{2}(1+G)-\frac{Rv'}{RT}=D, \tag{20}$$

олучаем

$$\lg P_{II}-\lg P_{I}=0{,}4343\int\limits_{y_I}^{y_{II}}\frac{y-x}{y(1-y)D}\,dy. \tag{21}$$

Значения $y - x/y\,(1-y)D$, вычисленные по опытным данным, были ложены на график в зависимости от $y$, и полученные точки соединены ивыми $T = \mathrm{const}$ (рис. 1). Интег-л определялся путем измерения ющади под этими кривыми.

Вычисленные таким образом зна-ния правой части уравнения (21) или сопоставлены со значениями $P_{II}-\lg P_{I})_{\text{набл}}$, определенными по сспериментальным измерениям. В бл. 3 представлены результаты ин-грирования в пределах от $y_I = 0{,}0$ $y_{II} = 1{,}0$ ($P_2^0$ и $P_1^0$ — давление сыщенных паров чистого аргона и стого кислорода соответственно).

ачение $\dfrac{(\lg P_2^0-\lg P_1^0)_{\text{набл}}}{0{,}4343\int\limits_{0{,}0}^{1{,}0}\dfrac{y-x}{y(1-y)D}\,dy}-1$ ха-ктеризует отклонение опытных нных по равновесию жидкость — р в системе кислород — аргон от рмодинамического уравнения.

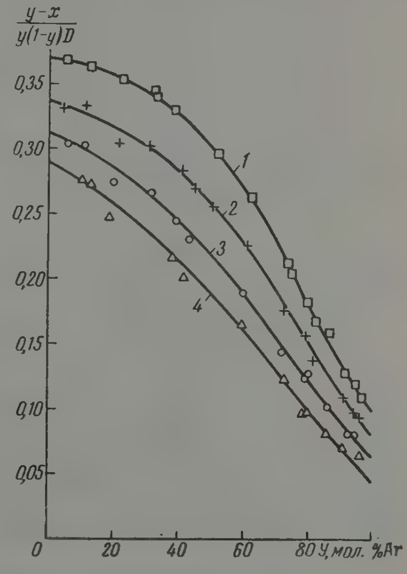



Рис. 1. Зависимость $y - x/y\,(1-y)\cdot D$ от $y$: 1 — 90,5; 2 — 100; 3 — 110 и 4 — 120° K

Чтобы установить, насколько от-онения от уравнения (21) соответ-вуют возможным эксперименталь-м ошибкам, было проведено интег-рование от $y_I = 0{,}05$ до $y_{II} = 0{,}95$, к как в области, близкой к чи-ым компонентам, измерения не производились. Результаты этих расче-в представлены в табл. 4.

Таблица 3

| $T$, °K | $(\lg P_2^0-\lg P_1^0)_{\text{набл.}}$ | $0{,}4343\int\limits_{0{,}0}^{1{,}0}\frac{y-x}{y(1-y)D}\,dy$ | $\dfrac{(\lg P_2^0-\lg P_1^0)_{\text{набл.}}}{0{,}4343\int\limits_{0{,}0}^{1{,}0}\frac{y-x}{y(1-y)D}\,dy}-1$, % |
|---|---|---|---|
| 90,5 | 0,1265 | 0,1198 | 5,6 |
| 100 | 0,1068 | 0,1038 | 3,0 |
| 110 | 0,0892 | 0,0897 | —0,6 |
| 120 | 0,0738 | 0,0782 | —5,6 |

Если пренебречь ошибкой при нахождении величины $D$, то отклоне-я опытных данных от уравнения (21) должны лежать в пределах, еделяемых возможной суммарной экспериментальной ошибкой изме-

Таблица 4

| $T$, °K | $(\lg P_{0,95} - \lg P_{0,05})_{набл}$ | $0{,}4343 \int\limits_{0,05}^{0,95} \frac{y-x}{y(1-y)D} dy$ | $\frac{(\lg P_{0,95} - \lg P_{0,05})_{набл}}{0{,}4343 \int\limits_{0,05}^{0,95} \frac{y-x}{y(1-y)D} dy} - 1$, % |
|---|---|---|---|
| 90,5 | 0,1156 | 0,1094 | 5,7 |
| 100 | 0,0969 | 0,0946 | 2,5 |
| 110 | 0,0806 | 0,0815 | —1,1 |
| 120 | 0,0670 | 0,0720 | —6,9 |

Таблица 5

| $T$, °K | $\delta \lg P$ | $\delta \lg P_T$ | $0{,}4343 \int\limits_{0,05}^{0,95} \frac{\delta(y-x)}{y(1-y)D} dy$ | $\Sigma\delta$ | $\frac{\Sigma\delta}{0{,}4343 \int\limits_{0,05}^{0,95} \frac{y-x}{y(1-y)D} dy}$, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 90,5 | ±0,0009 | ±0,0021 | ±0,0052 | ±0,0082 | ±7,5 |
| 100 | ±0,0009 | ±0,0018 | ±0,0055 | ±0,0082 | ±8,7 |
| 110 | ±0,0009 | ±0,0014 | ±0,0059 | ±0,0082 | ±10,0 |
| 120 | ±0,0018 | ±0,0012 | ±0,0065 | ±0,0095 | ±13,2 |

рения давления, температуры и разности составов обеих фаз. Значения ошибок сведены в табл. 5.

Относительная ошибка в определении давления составляет ±0,1% для измерений при 90,5; 100 и 110° K и ±0,2% для измерений при 120°K (см. [1]). Соответствующие ошибки при определении разности давлений составят соответственно ±0,2 и ±0,4%. Эти значения представлены в табл. 5 в пересчете на ошибки при определении разности логарифмов давления $\delta \lg P$. Ошибки при определении разности логарифмов давления, происходящие от ошибок измерения температуры (±0,025°K), обозначены $\delta \lg P_т$. Ошибка в определении разности составов пара и жидкости составляет $\delta(y-x) = 0{,}002$, а ее влияние на отклонение от уравнения (21) может быть определено выражением

$$0{,}4343 \int\limits_{0,05}^{0,95} \frac{\delta(y-x)}{y(1-y)D} dy.$$

Суммарная экспериментальная ошибка:

$$\Sigma\delta = \delta \lg P + \delta \lg P_T + 0{,}4343 \int\limits_{0,05}^{0,95} \frac{\delta(y-x)}{y(1-y)D} dy,$$

а ее относительное значение равно

$$\frac{\Sigma\delta}{0{,}4343 \int\limits_{0,05}^{0,95} \frac{y-x}{y(1-y)D} dy}.$$

Из таблиц 4 и 5 видно, что при интегрировании в пределах от $y_I = 0{,}05$ до $y_{II} = 0{,}95$ отклонения опытных данных от уравнения (21) для всех температур лежат в пределах возможных ошибок измерения давления, температуры и разности составов фаз. Однако интегрирование в таком интервале концентраций не может дать полного представления

стоверности экспериментальных данных, так как возможные отклоне-
ия в одной области концентраций могут компенсироваться обратными
клонениями в другой области концентраций. Поэтому мы также произ-
ли интегрирование для отдельных участков концентраций.

Чтобы при нанесении результатов интегрирования на график (рис. 2)
лучить достаточно большой масштаб [9], от левой и правой частей урав-

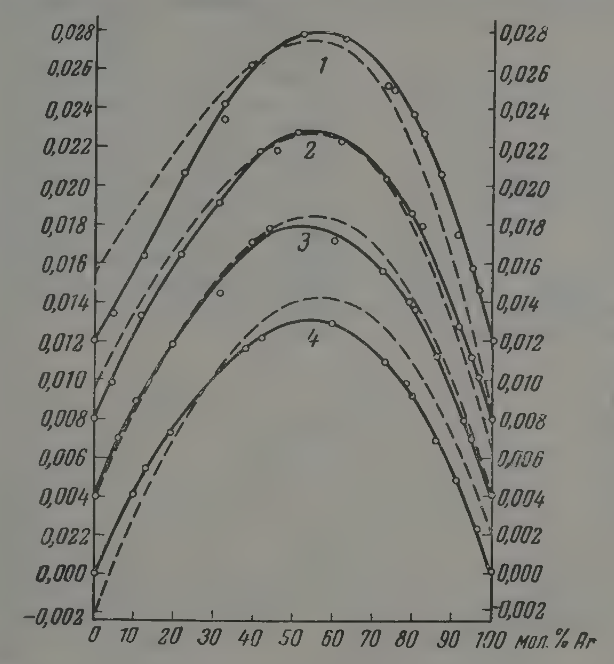



Рис. 2. Зависимость $(\lg P - \lg P_1^0)_{\text{набл}} - y(\lg P_2^0 - \lg P_1^0)$ — сплошная линия и $0{,}4343 \int\limits_0^y \frac{y-x}{y(1-y)D}\,dy - y(\lg P_2^0 - \lg P_1)$ — штриховая линия от $y$ (шкала по оси ординат для 90,5°K сдвинута на 0,012, для 100° K — на 0,008 и для 110° K — на 0,004): *1* — 90,5; *2* — 100; *3* — 110 и *4* — 120° K

ния (21) была отнята величина $y(\lg P_2^0 - \lg P_1^0)$. Отдельные точки на
с. 2 представляют значения:

$$(\lg P - \lg P_1^0)_{\text{набл}} - y(\lg P_0^2 - \lg P_1^0), \tag{22}$$

лученные из опытных значений $P$ и $y$. Кривая, проведенная по этим
чкам, представлена сплошной линией. Значения:

$$0{,}4343 \int\limits_0^y \frac{y(1-y)D}{y-x}\,dy - y(\lg P_2^0 - \lg P_1^0) \tag{23}$$

несены штриховой линией таким образом, чтобы отклонения этих зна-
ний от значений (22) по концам кривых были одинаковы по абсолют-
й величине.

Относительные отклонения разностей $\lg P$, определенных по сплошной кривой на рис. 2, от значений интеграла, определенных по штриховой кривой, для отдельных участков представлены точками на рис. 3, причем точки нанесены по середине участков.

Возможные относительные отклонения от уравнения (21) из-за ошибок измерений для отдельных участков складываются из относительных ошибок в определении разности составов $\delta(y-x)/y-x$ и относительных ошибок в определении разностей логарифмов давления и разностей температур для этих участков. Однако при построении кривой общего давления по опытным точкам вдоль всего интервала концентраций происходит уменьшение возможных ошибок и, хотя и с явным занижением, принимаем относительные ошибки в определении разности логарифмов давления и разности температур для отдельных участков равными таковым для всего интервала концентраций. Последние даны в табл. 6.

Таблица 6

| $T$, °K | $\frac{\delta \lg P + \delta \lg P_T}{\lg P_2^0 - \lg P_1^0}$, % |
|---|---|
| 90,5 | ±2,4 |
| 100 | ±2,5 |
| 110 | ±2,6 |
| 120 | ±4,1 |

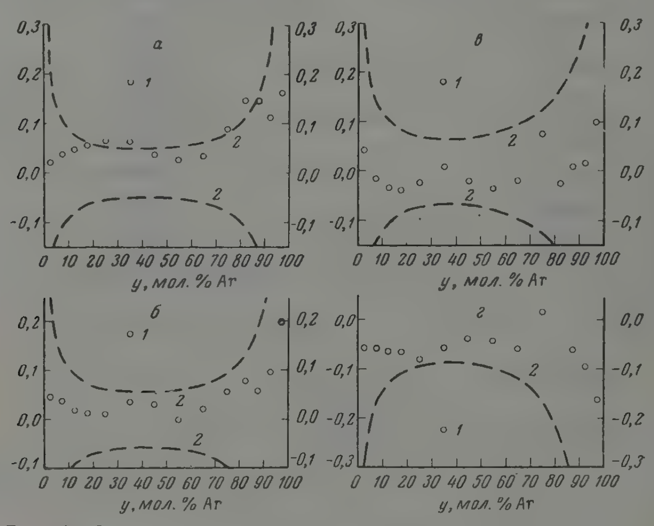
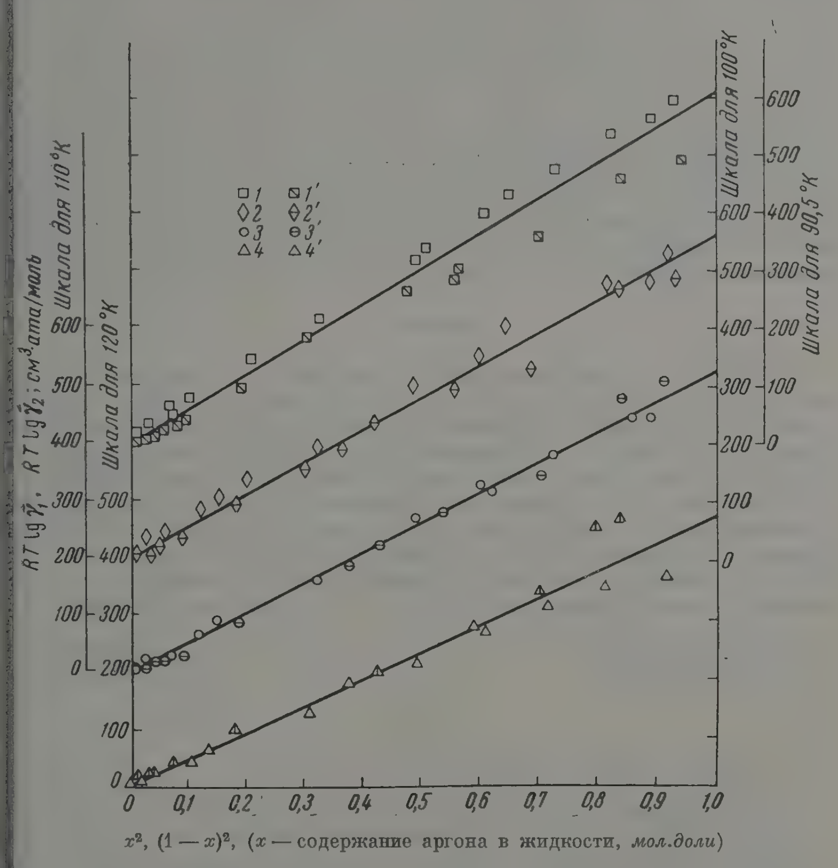



Рис. 3. Относительные отклонения опытных значений $(\lg P_{II} - \lg P_I)_{\text{набл}}$ от значений, вычисленных по уравнению (21): *а* — 90,5; *б* — 100; *в* — 110 и *г* — 120° K; *1* — $\left( \frac{(\lg P_{II} - \lg P_I)_{\text{набл}}}{0,4343 \int_{y_I}^{y_{II}} \frac{y-x}{y(1-y)D} dy} - 1 \right)$; *2* — границы области возможных отклонений вследствие ошибок измерений

Возможные отклонения от уравнения (21) вследствие суммарных ошибок в определении разности составов, давления и температуры для отдельных участков представлены на рис. 3 штриховыми линиями. Как видно из графиков, отклонения экспериментальных данных от уравнения (21) всюду хорошо укладываются в пределах, определяемых возможными ошибками измерений, за исключением небольшой области при $T = 90,5$°K

а последняя небольшая неувязка, очевидно, объясняется тем, что возжные ошибки в определении давления и температуры, принятые в советствии с ошибкой для всей области концентраций, занижены.

Таким образом, проведенная выше обработка опытных данных по фаым равновесиям в системе кислород — аргон при помощи термодиначеского уравнения, выражающего условия равновесия в бинарной ухфазной системе, подтверждает достоверность этих данных.




. 4. Зависимости: $RT\lg\gamma_1 = f(x^2)$ (*1* — 90,5; *2* — 100; *3* — 110 и *4* — 120° K) и $RT\lg\gamma_2 = f[(1-x)^2]$ (*1'* — 90,5; *2'* — 100; *3'* — 110 и *4'* — 120° K)

На основании результатов исследований фазовых равновесий в систекислород — аргон, проведенных в интервале температур 87÷95° K, Бурбо и И. Ишкин [10] показали, что раствор кислород — аргон жет быть отнесен к классу правильных растворов [3], для которых раведливы уравнения:

$$RT\lg\gamma_1 = Ax^2,$$
$$RT\lg\gamma_2 = A(1-x)^2. \qquad (24)$$

Для установления того, насколько данный раствор приближается к ассу правильных растворов в соответствии с результатами наших иседований [1], были определены коэффициенты активностей компонен-

тов раствора по уравнениям:

$$\gamma_1 = \frac{\bar{f}_1}{(f_1^0)_P (1-x)}; \quad \gamma_2 = \frac{\bar{f}_2}{(f_2^0)_P x}, \quad (25$$

где $\bar{f}_1$ и $\bar{f}_2$ — летучести компонентов раствора, вычисленные по приведен ным в книге И. Р. Кричевского [3] уравнениям:

$$\ln \bar{f}_1 = \ln (1-y) \frac{RT}{v} + \frac{1}{v}\left[2B - \frac{\partial B}{\partial y}\right]; \quad \ln \bar{f}_2 = \ln y \frac{RT}{v} + \frac{1}{v}\left[2B + \frac{\partial B}{\partial y}\right]; \quad (26$$

$(f_1^0)_P$ и $(f_2^0)_P$ — летучести чистых жидкостей при давлении $P$, равном общему давлению раствора [11].

Значения $RT\lg\gamma_1$ и $RT\lg\gamma_2$ были нанесены на график в зависимости от $x^2$ и $(1-x)^2$ (рис. 4). Как видно из графика, полученные точки доста точно хорошо описываются уравнениями (24). Отклонения опытных зна чений состава пара от значений, вычисленных по этим уравнениям, н превосходят 0,5% Ar.

## Выводы

1. Проведена термодинамическая обработка экспериментальных дан ных по равновесию жидкость — пар в системе кислород — аргон [1 при помощи уравнения, полученного из общего дифференциального урав нения Ван-дер-Ваальса с применением для паровой фазы уравнения со стояния со вторым вириальным коэффициентом в его точной форме.

2. Показано, что отклонения экспериментальных данных от этог уравнения лежат в пределах возможных ошибок измерения температуры давления и разности составов равновесных фаз пара и жидкости.

3. На основании экспериментальных данных показано, что раство кислород — аргон приближается к классу правильных растворов.

Институт кислородного машиностроения

Поступила 19.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Наринский, Кислород, № 3, 9, 1957.
2. И. Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, ОНТИ Главная редакция химической литературы, ч. I, М., 1936.
3. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давл ниях, Госхимиздат, М.—Л., 1952.
4. Б. Ф. Додж, Химическая термодинамика, ИИЛ, М., 1950.
5. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологич ских величин, т. 5, 1930.
6. E. A. Guggenheim and M. L. Mc Glashan, Proc. Roy. Soc. A. 206, 44 1951; E. A. Guggenheim, Revs Pure and Appl. Chem., 3, 1, 195
7. J. A. Van Lammern, Comm. Leiden, Suppl. № 77в, 1935.
8. И. А. Роговая, Кандидатская диссертация, МЭИ, 1955.
9. G. Scatchard and G. L. Raymond. J. Amer. Chem. Soc., 60, 1278, 193
10. P. Bourbo u. I. Ischkin. Physica, 3, 1067, 1936.
11. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, М.— Л 1953.

# THERMODYNAMIC TREATMENT OF EXPERIMENTAL DATA ON VAPOR — LIQUID EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM OXYGEN — ARGON

*G. B. Narinskiĭ (Moscow)*

Summary

Experimental data on vapor — liquid equilibrium in the system oxygen — argon for nperatures 90.5, 100, 110 and 120° K (1) have been subjected to thermodynamic alysis with the objective of testing their validity.

On the basis of the general Van-der-Waals equation using the equation of state with second virial coefficient in its precise form for the vapor phase a relation has been derid between the total pressure and the composition of the equilibrium phases of liquid d vapor at constant temperature. The equation is of sufficient accuracy for the pres-es occurring in the experiments. The deviation of the experimental data from the equa-n has been determined both for the entire range of concentrations as well as for indi-lual regions and it has been shown that the deviations fall within the limits of pos-le errors in the determination of pressures, temperatures and compositions of the li-id and vapor phases. The activity coefficients of the solution components have been culated and it has been shown that the oxygen — argon system may be referred to class of regular solutions.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 8

# О ПАРАМЕТРЕ $\alpha$-КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ДРУГИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

*Н. Е. Хомутов*

В работах автора [1—4] установлена зависимость величин водородного и кислородного перенапряжений, а также емкости двойного слоя в области водородного перенапряжения от величин атомных радиусов электродных материалов. Эта зависимость подтверждена в ряде экспериментальных исследований по изучению процессов электролитического выделения водорода как на электродах из чистых металлов [5], так и на электродах из сплавов [6—9], а также использована в работах [10—11]. В работе [3] сделана попытка теоретического истолкования установленных фактов на основе анализа строения переходного состояния в процессах разряда водородных ионов и путем использования грубо приближенной электростатической модели этих процессов.

В работе [3] сделано предположение, что стадией, определяющей скорость разряда ионов водорода, является стадия переноса протона к поверхности электрода от ионов гидроксония или от молекул воды, составляющих обкладку двойного слоя. В соответствии с таким предположением величина снижения энергии активации разряда водородных ионов $A$ электрическим полем электрода определяется работой, сообщаемой протону в процессе прохождения его через двойной электрический слой. Для случая разряда водородных ионов в растворах значительных концентраций, где двойной слой на электроде можно отождествить с плотной (гельмгольцевской) его частью, величина уменьшения свободной энергии активации этого процесса за счет поля электрода может быть дана в виде выражения:

$$A = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dV}{dx} F \cos\varphi \cdot dx = \frac{dV}{dx}(x_2 - x_1) F \cos\varphi = \frac{dV}{dx} lF \cos\varphi. \quad (1)$$

В этом уравнении $V$ — электрический потенциал электрода; $x$ — координата, перпендикулярная поверхности электрода; $dV/dx$ — градиент потенциала в плотной части двойного слоя.

При интегрировании уравнения (1) $dV/dx$ рассматривается как величина, не зависящая от $x$; величина $x_2 - x_1 = l$ — путь, проходимый протоном от его исходного положения в двойном слое ($x = x_1$) до переходного состояния ($x = x_2$); $F$ — число Фарадея; $\varphi$ — угол между направлением максимального изменения электрического потенциала в двойном слое и направлением движения протона.

Для случая наличия в двойном слое свободного вращения ионов гидроксония или других частиц, являющихся источником протонов, величина $\varphi = 0$, $\cos\varphi = 1$ и

$$A = \frac{dV}{dx} lF. \quad (2)$$

Так как в плотной части двойного слоя $dV/dx$ постоянно при постоян-
ой разности потенциалов $\Delta V$ между границами этого слоя, то величина
$V/dx$ может быть принята равной $\Delta V/s$, где $s$ — толщина слоя Гельмгольца.
Заменяя $dV/dx$ в уравнении (2) величиной $\Delta V/s$, получаем

$$A = \Delta V \frac{l}{s} F. \tag{3}$$

В современных теориях кинетики электродных процессов величина
ижения свободной энергии активации процесса разряда однозарядных
онов за счет поля электрода принимается равной выражению:

$$A = \alpha \Delta V F, \tag{4}$$

е $\alpha$ — константа, называемая коэффициентом переноса и определяе-
я из кинетических опытных данных при помощи уравнения:

$$\alpha = \frac{RT}{F} \frac{d \ln i}{d\eta}, \tag{5}$$

котором $i$ — плотность тока, $\eta$ — перенапряжение, $T$ — температура,
— универсальная газовая постоянная. Уравнение (5) получается диф-
ренцированием уравнения Тафеля.

Сравнение уравнения (4) с уравнением (3) приводит к соотношению

$$\alpha = \frac{l}{s}. \tag{6}$$

Для случая отсутствия свободной ориентации (ионов и молекул)
поверхности электрода

$$\alpha = \frac{l}{s} \cos \varphi. \tag{7}$$

Уравнение (6) может быть также легко обосновано, если исходить из
ределения понятия энергии активации, принятого Международным ко-
тетом по электрохимической терминологии, с применением модели
ойного слоя Гельмгольца и с использованием допущения, что в акте
зряда путь протонов не равен всей толщине двойного слоя $s$, а соста-
ет лишь его часть $l$.

Соотношение (6) раскрывает физическую природу коэффициента $\alpha$.
гласно этому соотношению, $\alpha$ представляет долю плотной части двой-
го слоя, проходимую протоном в акте его разряда. При образовании
ма водорода электрон также должен выйти на границу металл — рас-
р. Путь, проходимый электроном, равен $s(1-\alpha)$. Общий путь, прохо-
ый зарядами в процессе нейтрализации протона на поверхности элек-
да, равен толщине плотной части двойного слоя. Таким образом, $\alpha$
едставляет отношение пути протона к общему пути протона и электро-
проходимого в процессе образования водородного атома на электроде.

Уравнение (6) позволяет теоретически рассчитать величину $\alpha$, если
естны величины $l$ и $s$. В соответствии с современными представления-
о состоянии ионов гидроксония в водных растворах среднее удаление
поверхности металла протонов, находящихся в плотной части двойно-
слоя, должно быть равно радиусу иона гидроксония или радиусу моле-
ы воды. За общую толщину слоя Гольмгольца $s$ следует принять
ичину расстояния между центрами положительных и отрицательных
рядов в этом слое. Отрицательными зарядами в двойном слое являются
ыточные электроны. Наиболее вероятные места их локализации яв-
отся местами наиболее низких потенциальных энергий. Такими места-
являются границы соприкосновения атомов металла, находящихся
поверхности электрода. Места локализации электронов, входящих в

двойной слой, удалены от межфазовой границы (поверхности электрода) на расстояние $r_М$ атомного радиуса металла. Центры положительных зарядов удалены от межфазовой границы на расстояния, равные радиусу иона $r_i$. Для случая разряда водородных ионов величина $r_i$ — радиус иона $H_3O^+$ может быть принят равным радиусу молекулы воды $r_{H_2O}$. За межфазовую границу принимается плоскость, являющаяся касательной к поверхностному слою атомов электродного металла. Таким образом, для процессов электролитического выделения водорода на гладкой поверхности электрода формуле (6) может быть придан следующий вид:

$$\alpha = \frac{r_{H_2O}}{r_М + r_{H_2O}}. \quad (8)$$

В случае наличия на поверхности электрода адсорбированных атомов или молекул с атомным или молекулярным диаметром $d_а$ формуле (6) необходимо придать следующий вид:

$$\alpha = \frac{r_{H_2O}}{r_М + r_{H_2O} + d_а}. \quad (9)$$

При этом предполагается, что разряд протонов имеет место на удалении $r_М + d_а$ от плоскости, проходящей через центры поверхностного слоя атомов металла.

Соотношения (8) и (9) позволяют теоретически рассчитать величины α. Для процессов электролитического выделения водорода, кислорода и металлов из водных растворов величина α колеблется в интервале 1÷0, но наиболее часто эта величина близка к 0,5. Значение α около 0,5 наблюдается преимущественно на гладких электродах, подвергнутых предварительному электролитическому восстановлению с целью удаления окисной пленки или адсорбированного кислорода с поверхности металла и применения в процессах электролитического выделения водорода растворов, очищенных продолжительным предварительным электролизом. Величина α зависит от состояния поверхности электрода. При применении шероховатых электродов величины α имеют бо́льшие значения, чем для гладких электродов. Для активированной платины, а также для высокодиспергированного золота величины α близки к единице. У некоторых электродных материалов (Pt, Pd) наблюдаются разные величины α при высоких и малых плотностях тока.

Раскрытие физического смысла величины α имеет значение не только для понимания механизма электролитического выделения водорода, но и для понимания механизма других электрохимических реакций. Для реакций выделения кислорода, азота, хлора, металлов величины α во многих случаях близки к 0,5, а в окислительно-восстановительных реакциях они нередко отклоняются от этой величины и имеют значения 0,2÷0,7

Уравнения (8) и (9) предсказывают зависимость величины α от природы металла, от природы разряжающихся ионов и от состояния поверхности электрода. Для гладких электродов с чистой поверхностью величины α должны быть близки к 0,5, так как атомные радиусы металлов, применяемых в качестве электродов, близки к радиусу молекулы воды.

В табл. 1 сопоставлены опытные значения α ($\alpha_{оп}$, столбец 6), вычисленные при помощи уравнения (5), из наиболее тщательно полученны данных по перенапряжению, с величинами α, вычисленными при помощ формулы (8) (столбец 7). Значения атомных радиусов, принятые в данно расчете, те же, что и в работе [3].

Металлы, входящие в табл. 1, за исключением меди, имеют $r > 1{,}37$ Å.

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 1, видно, что для металлов с $r > 1{,}38$ Å опытные значения α, полученные в наиболее совершен ных экспериментах, хорошо согласуются с величинами α, вычисленным

| Металл | $r_M$, Å | Электролит | $t$, °C | $b$ | $\alpha_{оп}$ | $\alpha$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| винец | 1,745 | 1 $N$ $H_2SO_4$ | 20 | 0,110 | 0,53 | 0,44 | [12] |
| » | 1,745 | 0,1 $N$ $H_2SO_4$ | 20 | 0,118 | 0,495 | 0,44 | [13] |
| » | 1,745 | 0,5 $N$ HCl | 20 | 0,120 | 0,485 | 0,44 | [14] |
| » | 1,745 | 0,1 $N$ HCl | 20 | — | 0,48 | 0,44 | [15] |
| аллий | 1,71 | 1,7 $N$ $H_2SO_4$ | 20 | 0,140 | 0,42 | 0,45 | [16] |
| ндий | 1,62 | 1,0 $N$ HCl | 16 | 0,125 | 0,455 | 0,46 | [17] |
| туть | 1,57 | 1,0 $N$ $H_2SO_4$ | 20 | 0,113 | 0,515 | 0,47 | [12] |
| » | 1,57 | 1,0 $N$ HCl | 20 | 0,116 | 0,505 | 0,47 | [12] |
| » | 1,57 | 1,0 $N$ HCl | 20 | 0,120 | 0,48 | 0,47 | [18] |
| исмут | 1,55 | 1,0 $N$ $H_2SO_4$ | — | — | 0,4—0,6 | 0,47 | [15] |
| адмий | 1,54 | 1,3 $N$ $H_2SO_4$ | 20 | 0,120 | 0,485 | 0,474 | [16] |
| аллий | 1,53 | 0,2 $N$ $H_2SO_4$ | — | — | 0,500 | 0,476 | [15] |
| лово | 1,508 | 1,0 $N$ HCl | 20 | 0,116 | 0,505 | 0,480 | [12] |
| » | 1,508 | 1,0 $N$ HCl | — | — | 0,45 | 0,48 | [15] |
| еребро | 1,44 | 1,0 $N$ HCl | 20 | 0,116 | 0,505 | 0,490 | [12] |
| ром гексагон. | 1,39 | 1,0 $N$ HCl | 20 | 0,112 | 0,52 | 0,50 | [5] |
| едь | 1,28 | 1,0 $N$ $H_2SO_4$ | 20 | 0,115 | 0,515 | 0,52 | [12] |

ри помощи уравнения (8). Для ряда металлов, преимущественно для ереходных металлов, значения опытной константы α близки к 0,6. Выисленные величины α при помощи формулы (8) составляют около 0,5 ля таких же металлов. Металлы этой группы отличаются наиболее высоой адсорбционной способностью по отношению к атомарному водороду. Геоднократно в литературе высказывались предположения, что разряд одородных ионов на электродах такого типа происходит через слой дсорбированных водородных атомов. В случае правильности указанного редположения следует ожидать, что путь, проходимый протоном в проессе разряда на поверхности таких электродов, будет превышать обычую его величину на атомный диаметр водорода $2r_H = 0{,}60$ Å. Для таких еталлов уравнение (8) должно быть написано в следующем виде:

$$\alpha = \frac{r_{H_2O} + 2r_H}{r_M + 2r_H + r_{H_2O}}. \qquad (10)$$

В табл. 2 для ряда металлов сопоставлены опытные значения α и вычисленные при помощи уравнения (10).

Таблица 2

| Металл | $r_M$, Å | Электролит | $t$, °C | $b$ | $\alpha_{оп}$ | $\alpha$ | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| люминий | 1,43 | 2,0 $N$ $H_2SO_4$ | — | — | 0,6 | 0,585 | [15] |
| ольфрам | 1,41 | 1,0 $N$ HCl | 20 | 0,09 | 0,645 | 0,590 | [14] |
| » | 1,41 | 1,0 $N$ HCl | 20 | 0,10 | 0,585 | 0,590 | [18] |
| » | 1,41 | $H_2SO_4$ (pH = 1,6) | 25 | 0,103 | 0,580 | 0,590 | [19] |
| урьма | 1,59 | 2,0 $N$ $H_2SO_4$ | — | — | 0,580 | 0,560 | [15] |
| латина | 1,39 | 0,5 $N$ HCl | 20 | 0,100 | 0,585 | 0,595 | [14] |
| олибден | 1,39 | 0,5 $N$ HCl | 20 | 0,100 | 0,585 | 0,595 | [14] |
| икель | 1,25 | 0,1 $N$ NaOH | 20 | 0,100 | 0,585 | 0,615 | [12] |
| » | 1,25 | 1,0 $N$ HCl | 20 | 0,100 | 0,585 | 0,615 | [18] |

Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 2, видно, что для ряда еталлов наблюдается хорошее количественное согласие опытных и выисленных теоретически значений α.

Анализ уравнений (6)—(8) предсказывает характер изменения величины $\alpha$ с увеличением шероховатости поверхности. С увеличением дисперсности поверхности электрода будет повышаться потенциальная энергия электронов, и они окажутся в состоянии подходить к поверхности раздела все ближе и ближе. Если степень дисперсности металла на поверхности электрода станет очень большой, то состояние поверхностного слоя будет приближаться к состоянию атомной фазы. Поэтому свободные электроны окажутся локализованными на самой границе раздела. В актах нейтрализации протонов путь электронов окажется исчезающе малым, и в таких случаях $l \to s$ и $\alpha \to 1$. Этот случай, как хорошо известно из литературных данных, наблюдается при электролитическом выделении водорода на платинированной платине, на электролитически осажденных золоте и металлах платиновой группы.

На поверхности окисленных металлов, или имеющих слой адсорбированного атомарного кислорода ($r_0 = 1{,}4$ Å), толщина двойного слоя $s$ будет определяться соотношением $s = r_M + r_O + r_{H_2O}$, а величина $\alpha$ будет равна

$$\alpha = \frac{r_{H_2O}}{r_M + r_{H_2O} + r_O}. \qquad (11)$$

Для металлов, имеющих $r_M$ около 1,5 Å, величина $\alpha$ будет составлять около 0,3. Такие значения $\alpha$ действительно наблюдаются на электродах из окисленных металлов.

В присутствии веществ в растворе, адсорбируемых поверхностью электрода, наблюдаются значения величин $\alpha$, значительно меньшие 0,5. Этот факт согласуется с предсказанием, вытекающим из анализа уравнения (9). Уравнение (8) предсказывает небольшие изменения $\alpha$ с изменением температуры вследствие небольших изменений плотностей жидкости и металла и связанных с этим изменений в межатомных расстояниях в металле и межмолекулярных расстояниях в жидкой фазе. В работе [20] найдено, что для реакции электролитического выделения водорода в растворах HCl при применении ртутного катода с повышением температуры величина $\alpha$ возрастает от 0,500 (0° С) до 0,550 (91,3°). Такое изменение $\alpha$ качественно согласуется с ожидаемым его изменением на основе уравнения (8).

Вышеизложенные представления о природе коэффициента $\alpha$ в реакции электролитического выделения водорода, по-видимому, пригодны для объяснения физического смысла величин $\alpha$, наблюдаемых в других электрохимических реакциях.

Для реакций катодного осаждения металлов имеется мало надежных сведений о величинах $\alpha$. В процессах электроосаждения никеля, меди, цинка из растворов их сернокислых солей наблюдаемые значения $\alpha$ составляют 0,5 [15]. В процессе разряда металлических ионов имеет место их вхождение в решетку металла. Этот процесс сопровождается движением ионов и электронов в двойном слое. Для случая медленности процесса разряда значение величин $\alpha = 0{,}5$ означает, что половина общего перемещения электрического заряда в процессе разряда иона приходится на долю самого иона.

В процессах электролитического выделения кислорода из водных растворов происходит переход электрона от гидроксильных ионов или от молекул воды к электроду. Расчет $\alpha$ при помощи формулы (6) дает значение $\alpha = 0{,}5$ для платинового электрода, принимая $l = r_{H_2O} = 1{,}38$ Å (или $r_{OH} = 1{,}40$ Å) и $s = r_{H_2O} + r_{Pt} = 2{,}77$ Å. Такая величина $\alpha$ действительно наблюдалась в ряде работ по изучению кинетики электролитического выделения кислорода [15].

В щелочных растворах, а также в буферных фосфатных растворах в процессах электролитического выделения кислорода на платине наблю-

ются величины $\alpha = 0{,}2$—$0{,}3$ [21]. Расчет величины $\alpha$ для этого учая по формуле (9) с использованием предположения о существовании этих условиях моноатомарного слоя кислорода на поверхности электро- приводит к величине $\alpha$ около 0,25, что согласуется с опытными наблю- ниями.

Н. А. Изгарышев, Е. А. Ефимов, В. С. Малошук исследовали влияние нцентрации серной кислоты на величины константы $b$ в уравнении Та- еля для процессов электролитического выделения кислорода [22]. Они шли, что эта константа в концентрированных растворах $H_2SO_4$ имеет личины 0,17÷0,25. Она изменяется с изменением концентрации сер- й кислоты в растворе и претерпевает резкие изменения при концентра- ях серной кислоты, отвечающих особым точкам Д. И. Менделеева. зменение константы $\alpha$ с изменением концентрации серной кислоты мо- ет быть понято на основе формулы (9). В данном случае изменение $\alpha$ изменением состава электролита будет вызываться изменением состава толщины адсорбционного слоя на поверхности электрода.

С. С. Кругликов [23] нашел, что в процессах электролитического вы- ления кислорода на платине из растворов 7,5 $N$ $H_2SO_4$ величины $\alpha$ ставляют около 0,45. Для тех же растворов, содержащих β-пиколин, личины $\alpha$ ниже; они уменьшаются с ростом концентрации β-пиколина достигают 0,3 в растворах, содержащих 100 *г/л* β-пиколина. В свете звитых представлений о природе константы $\alpha$ ее уменьшение с ростом нцентрации β-пиколина следовало ожидать как результат увеличения епени заполнения поверхности металла адсорбированным слоем моле- л β-пиколина.

Для процессов электролитического выделения хлора и брома на пла- не опытные значения $\alpha$ лежат в интервале 0,5÷0,7 [15]. Вычисление и помощи формулы (6) дает $\alpha_{Cl} = 0{,}56$ и $\alpha_{Br} = 0{,}59$. В расчете вместо личины $r_i$ в формулу подставлены кристаллохимические радиусы иона ора (1,81 Å) и иона брома (1,95 Å). Можно считать, что рассчитанные личины $\alpha$ достаточно хорошо согласуются с их опытными значениями.

Как видно из вышеприведенного обсуждения опытных значений коэф- циента $\alpha$, предложенное в данной работе теоретическое истолкование ой величины находится в согласии с опытными фактами для ряда элек- охимических реакций.

## Выводы

Выведена формула для расчета параметра $\alpha$, входящего в уравнения ектрохимической кинетики ряда электродных реакций. Выведенная рмула устанавливает зависимость величины $\alpha$ от природы металла и ироды разряжающегося иона. Для реакций электролитического выде- ния водорода, кислорода, хлора и брома вычисленные теоретически личины $\alpha$ хорошо согласуются с их опытными значениями.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
20.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

Н. Е. Хомутов, Ж. физ. химии, 24, 1201, 1950.
Н. Е. Хомутов, Сообщ. о работах членов Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 3, 1950.
Н. Е. Хомутов, Тр. Совещания по электрохимии, 1953, стр. 97.
Н. Е. Хомутов, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 26, 156, 1959.
St. G. Christov, N. A. Paingarov, Z. Elektrochem., 61, 113, 1957.
Т. Т. Инжечек, Диссертация, 1953.
Н. С. Федорова, Диссертация, М., 1957.
Н. С. Федорова, Ж. физ. химии, 32, 506, 1953.
N. Ohtani, Sci. Repts. Inst. Tohoku Univ., A 8, № 5, 399, 1956.

10. Р. М. Васенин, Ж. физ. химии, 30, 630, 1956.
11. С. М. Кочергин, Успехи химии, 24, 781, 1955.
12. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 126.
13. Б. Н. Кабанов, З. А. Иофа, Ж. физ. химии, 13, 341, 1938.
14. Т. Т. Бакуменко, О. М. Полторак, Н. И. Кобозев, Сб. Тр. Украинск. н.-и. ин-т полигр. пром-сти, 4, 135, 1956.
15. Д. Ж. Бокрис, Некоторые проблемы современной электрохимии, М., 1958, стр. 229, 266, 269, 252.
16. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Тр. Совещания по электрохимии, М., 1953, стр. 372.
17. J. O. M. Bockris, Trans. Faraday Soc., 43, 417, 1947.
18. P. J. Hilson, Trans. Faraday, 48, 462, 1952.
19. А. А. Трчунян, Л. И. Антропов, Изв. АН АрмССР, физ.-матем. естеств и техн. н., 9, 19, 1956.
20. B. Post, C. F. Hiskey, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4203, 1950.
21. A. Hickling, S. Hill, Trans. Faraday Soc., 46, 550, 1950.
22. Н. А. Изгарышев, Е. А. Ефимов, В. В. Малошук, Ж. физ. химии, 27, 310, 1953.
23. С. С. Кругликов, Электросинтез никотиновой кислоты, Диссертация, М., 1958.

---

## ON THE $\alpha$-PARAMETER OF KINETIC EQUATIONS FOR THE ELECTROLYTIC LIBERATION OF HYDROGEN AND OTHER ELECTRODE PROCESSES

*N. E. Khomutov (Moscow)*

Summary

Based on the assumption that proton transfer in the Helmholtz electrical double layer is the rate determining reaction of electrolytic hydrogen evolution, an equation $\alpha = l/s$ has been derived, correlating the transition coefficient $\alpha$ with the thickness of the Helmholtz layers and the length of the path $l$ traversed by hydrogen in the double layer in the discharge process. Assuming $l$ to be equal to the radius of a water molecule, 1.38 Å, and $s$ to the sum of the radii of the water molecule and the atom of the electrode metal, good agreement has been found between experimental data and the theoretically calculated values of $\alpha$ for many metals. For some metals (good adsorbents of hydrogen) satisfactory agreement between theoretical and experimental values of $\alpha$ has been found on assuming coverage of the electrode by a uniatomic layer of hydrogen. The formula explains the experimental values of $\alpha$ obtained under various conditions of electrolytic evolution of hydrogen. The formula has been shown to hold for the electrolytic evolution of oxygen, chlorine and bromine.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО И ШАРОВОГО БИПОЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

*В. П. Машовец и В. Г. Фомичев*

В технических электролизерах нередко встречаются электропроводящие детали, могущие играть роль промежуточных биполярных электродов. Таковы металлические стенки некоторых ванн, металлические сетчатые диафрагмы, различные экраны и т. п. Такую же роль могут играть капельки металла или частицы угля, взвешенные в электролите при электролизе расплавов.

При неполяризующихся электродах картина электрического поля определяется только геометрическими факторами, т. е. конфигурацией системы. Поляризация вызывает перераспределение тока, тем более значительное, чем больше отношение поляризуемости к удельному сопротивлению раствора [1, 2]. На биполярном электроде как поляризация, так и поляризуемость снижают силу проходящего через него тока [3]. Формально тот же результат получится, если на поверхность электрода нанести пленку вещества, электрическое сопротивление которой зависело бы от плотности тока так же, как поляризация [4].

Действительно, поляризуемость, имея размерность $\Omega$ *см*$^2$, создает нелинейное поверхностное сопротивление прохождению тока, хотя физическая природа ее отлична от омического сопротивления.

Ниже рассматривается влияние электродной поляризации и поляризуемости на перераспределение тока на биполярном электроде для некоторых частных конфигураций.

## Расчет электрического поля для цилиндрического биполярного электрода

Рассмотрим предварительно плоскую электролитическую ячейку, перекрытую по всему сечению плоским биполярным электродом толщиною $l$, перпендикулярным к направлению поля (рис. 1). Разность потенциалов между точками раствора, прилегающими к противоположным поверхностям биполярного электрода:

$$\Delta U = \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta j}\right)_{\text{k}} j + \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta j}\right)_{\text{a}} j + \rho_1 l j, \tag{1}$$

где $\varphi$ — поляризация, $j$ — плотность тока и, значит, $\Delta\varphi/\Delta j$ — поляризуемость; в дальнейшем для краткости обозначим ее $\alpha$, индексы k и а относятся к катодной и анодной поляризации; $\rho_1$ — удельное сопротивление материала биполярного электрода.

Если электрод металлический, то последним членом в (1) можно пренебречь по малости $\rho_1$. Рассматривая сумму поляризуемости как поверхностное сопротивление, распределим его равномерно по всему объему электрода и назовем условно удельным поляризационным сопротивлением материала электрода $\rho_2$. Тогда (1) запишется как:

$$\Delta U = j\Sigma\alpha = j\rho_2 l \quad \text{и} \quad \rho_2 = \frac{\Sigma\alpha}{l}. \tag{2}$$

Умножая и деля правую часть (2) на удельное сопротивление раствора $\rho_0$, получим

$$\rho_2 = \rho_0 \left(\frac{\Sigma\alpha}{\rho_0 l}\right), \tag{3}$$

где выражение в скобках есть безразмерный критерий электрохимического подобия [2].

Для биполярного электрода в форме кругового цилиндра, расположенного в однородном поле, направленном перпендикулярно к оси цилиндра, мы уже менее строго, лишь в первом приближении, можем заменить поляризуемость «удельным поляризационным сопротивлением» $\rho_2$, распространяя его на весь объем электрода. Переходя от удельных сопротивлений $\rho$ к электропроводностям $\gamma$, запишем (3) применительно к данному случаю в виде:

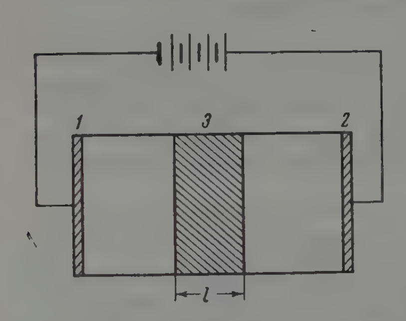



Рис. 1. План ячейки: *1* и *2* — основные электроды; *3* — плоский биполярный электрод

$$\gamma_2 = \gamma_0 \left(\frac{\gamma_0 D}{\Sigma\alpha}\right) = \frac{D}{\Sigma\alpha}, \tag{4}$$

где в качестве линейного параметра $l$ выбран диаметр цилиндра $D$.

Обычно поляризуемость $\alpha$ является сложной функцией плотности тока, что чрезвычайно осложняет расчет. Поэтому для практических расчетов в качестве $\Sigma\alpha$ примем сумму катодной и анодной поляризуемости при средней плотности тока на цилиндрическом биполярном электроде в первичном поле (в отсутствие поляризации). При этом поляризуемости $\alpha_к$ и $\alpha_а$ получаются делением средней поляризации на среднюю плотность тока. Как будет показано ниже, такое усреднение при не слишком больших поляризуемостях приводит к результатам, удовлетворительно совпадающим с экспериментом.

Расчет поля вокруг биполярного электрода сводится теперь к расчету искажения однородного поля с напряженностью $E_0$ в среде с удельной электропроводностью $\gamma_0$ при внесении в нее цилиндрического тела с удельной электропроводностью $\gamma_2$.

Потенциал в точке вне цилиндра, определяемой расстоянием $r$ от его оси и углом $\theta$ (рис. 2), выразится [5], как

$$U = E_0 \cos\theta \left(A \frac{R^2}{r} - r\right), \tag{5}$$

где $R$ радиус цилиндра, а

$$A = (\gamma_2 - \gamma_0)/(\gamma_2 + \gamma_0).$$

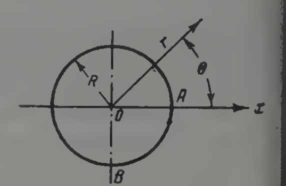



Рис. 2. Цилиндрический (или шаровой) электрод в поле; направление поля вдоль оси $x$

Напряженность поля и плотность тока вне цилиндра составляют:

$$-\frac{\partial U}{\partial r} = E_0 \cos\theta \left(1 + A \frac{R^2}{r^2}\right), \tag{6}$$

$$j = \gamma_0 \left(-\frac{\partial U}{\partial r}\right) = \gamma_0 E_0 \cos\theta \left(1 + A \frac{R^2}{r^2}\right). \tag{7}$$

Так как на поверхности цилиндра $r = R$, то ток, проходящий через асток цилиндра, высотою $h = 1$ *см*:

$$I = \gamma_0 E_0 R\,(1 + A) \int\limits_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos\theta\, d\theta = 2R\gamma_0 E_0\,(1 + A). \qquad (8)$$

Из (8) следует, что если $\gamma_2 \gg \gamma_0$, т. е. можно принять $A = 1$ (неполяри- ющийся электрод), то через участок цилиндра с $h = 1$ проходит ток

$$I_0 = 4R\gamma_0 E_0, \qquad (9)$$

ак как в зоне однородного поля плотность тока $j_0 = \gamma_0 E_0$, то неполя- зующийся (первичное поле) или слабо поляризующийся цилиндриче- ий биполярный электрод принимает на себя ток, проходящий через сток однородного поля шириною 4 $R$. Первичная плотность тока на олярном электроде по уравнению (7) в зависимости от угла $\theta$ изме- тся от $2\,j_0$ до нуля. Средняя же первичная плотность тока составляет

$$j_{\text{ср}} = \frac{I_0}{\pi R} = \frac{4}{\pi} j_0. \qquad (10)$$

и $\gamma_2 = \gamma_0$, т. е. $A = 0$, то, по уравнению (8), через биполярный элек- д проходит такой же ток, как и через участок шириною 2 $R$ в зоне ородного поля, т. е. поле не искажается; поляризация биполярного ктрода компенсируется сопротивлением электролита. Плотность тока электроде изменяется от $j_0$ до нуля.

Если $\gamma_2 < \gamma_0$, т. е. $0 > A > -1$ (сильно поляризующийся электрод в нь хорошо проводящем растворе), то ток на биполярном электроде емится к нулю, т. е. линии тока огибают цилиндрический электрод.

## Расчет поля для шарового биполярного электрода

Аналогично предыдущему, заменяем поляризуемость поверхностным ротивлением [4], которое затем распределяем по всему объему шара. ювную удельную элетропроводность материала электрода $\gamma_2$ при- аем по уравнению (4), где $D$ — диаметр шара.

Если в однородное поле напряженностью $E_0$ в среде с удельной элек- проводностью $\gamma_0$ введен шар радиуса $R$ с удельной электропроводно- о $\gamma_2$ (рис. 2), то потенциал в точке на расстоянии $r$ от центра шара еделится [5, 6].

$$U = E_0 \cos\theta \left(B\frac{R^3}{r^2} - r\right), \qquad (11)$$

$$B = \frac{\gamma_2 - \gamma_0}{\gamma_2 + 2\gamma_0}.$$

пряженность поля, плотность тока вне шара и, наконец, ток, проходя- через шар, выразятся соответственно:

$$-\frac{\partial U}{\partial r} = E_0 \cos\theta \left(1 + 2B\,\frac{R^3}{r^3}\right), \qquad (12)$$

$$j = \gamma_0 E_0 \cos\theta \left(1 + 2B\,\frac{R^3}{r^3}\right) \qquad (13)$$

$$I = \pi\gamma_0 E_0\,(1 + 2B) \int\limits_{-\pi/2}^{+\pi/2}\int\limits_{0}^{R} \cos\theta\, z\, d\theta\, dz = \pi R^2 \gamma_0 E_0\,(1 + 2B), \qquad (14)$$

чем интегрирование ведется по углу $\theta$ и по $z$ — расстоянию от центра ментарной площадки на поверхности шара до оси шара, совпадающей

с направлением внешнего поля, т. е. по всей поверхности полови шара.

При отсутствии поляризации ($\gamma_2 \gg \gamma_0$ и $B = 1$) через биполярн электрод проходит ток

$$I_0 = 3\pi R^2 \gamma_0 E_0, \qquad (1$$

что равно току, проходящему в зоне однородного поля через сечение эле тролита, равное утроенной площади проекции шара. В соответствии с (1 плотность тока в точке $A$ (рис. 2) $j_{\text{макс}} = 3\ j_0$ и в точке $B$ $j_{\text{мин}} =$

Деля силу тока (14) на поверхность полушара, найдем среднюю пло ность тока $j_{\text{ср}} = 1{,}5\ j_0$.

На поляризующемся электроде при $\gamma_2 = \gamma_0$ и $B = 0$ шар пропуска ток, проходящий в зоне однородного поля через площадку, равную сеч нию шара, т. е. поле не искажается. Если $\gamma_2 < \gamma_0$ и $0 > B > -0{,}5$, то т частично, а при $B = -0{,}5$ (непроводящее включение) уже полност огибает шаровой электрод.

## Экспериментальная часть

Применялась прямоугольная ячейка глубиною 7 *см*; длина основных электродо между которыми создавалось однородное поле 20 *см*, расстояние 25 *см*. Глубина полнения раствором в случае цилиндрического электрода 2 *см*, в случае шарового 6,5 *см*. Цилиндрический электрод помеща ся вертикально в центре ячейки (рис. шаровой в виде полусферы погружался раствор в центре ячейки на глубину, равн

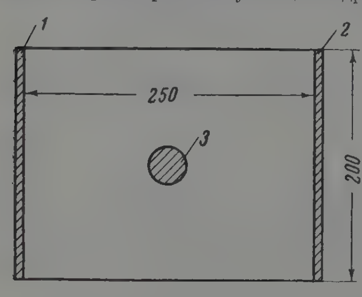



Рис. 3

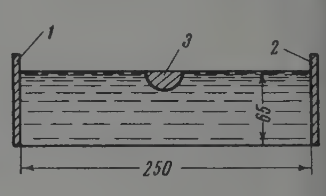



Рис. 4

Рис. 3. План ячейки: *1* и *2* — основные электроды; *3* — промежуточный цилинд ческий биполярный электрод

Рис. 4. Вертикальный разрез ячейки по оси шарового биполярного электрода: и *2* — основные электроды; *3* — биполярный шаровой электрод

радиусу полусферы (рис. 4). Использовались медные и никелевые электроды в р творах (табл. 1), обеспечивающих широкий диапазон удельных электропровод стей и хода поляризационных кривых.

Таблица 1

**Характеристики применявшихся растворов**

| Состав, *г/л* | | | | | Удельная электропроводность, $\Omega^{-1}\ см^{-1}$ | Материал электрода |
|---|---|---|---|---|---|---|
| № | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ | $H_2SO_4$ | $H_3BO_3$ | | |
| 1 | 75 | — | — | — | 0,0246 | Cu |
| 2 | 75 | — | 100 | — | 0,430 | Cu |
| 3 | — | 75 | — | 15 | 0,0235 | Ni |

Метод построения и обработки плоских полей (с цилиндрическим полярным электродом) не отличался от уже описанного нами ранее [7, В случае же шара имеется поле тела вращения; оно вполне характе

Таблица 2

**ок через цилиндрический биполярный электрод, рассчитанный по уравнению (8) и измеренный экспериментально**

| Диаметр цилиндрного электрода $D$, *см* | № раствора | Плотность тока в зоне однородного поля $j_0$ mA/*см*² | Ток через биполярный электрод в первичном поле $I_0$, mA | Поляризуемость V/A *см*²: катодная $\alpha_к$ | Поляризуемость V/A *см*²: анодная $\alpha_a$ | Условная электропроводность б/п электрода $\gamma_2$ $\Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$ | $A = \frac{\gamma_2 - \gamma_0}{\gamma_2 + \gamma_0}$ | Ток через биполярный электрод во вторичном поле $I$: расчет по ур-нию (8), mA | расчет по ур-нию (8), % от первичного | эксперимент, mA | эксперимент, % от первичного |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 1 | 1 | 10 | 18,9 | 14,2 | 0,151 | 0,721 | 8,6 | 86,0 | 8,6 | 86,0 |
| 5 | 1 | 10 | 100 | 9,14 | 7,65 | 0,297 | 0,847 | 92,5 | 92,5 | 92,4 | 92,4 |
| 5 | 2 | 10 | 100 | 11,0 | 10,0 | 0,238 | —0,287 | 35,6 | 35,6 | 38,4 | 38,4 |
| 5 | 3 | 10 | 100 | 63,0 | 128 | 0,0262 | —0,0544 | 52,7 | 52,7 | 41,5 | 41,5 |
| 5 | 3 | 1 | 10 | 450 | 945 | 0,00358 | —0,738 | 1,34 | 13,4 | 0,92 | 9,2 |
| 10 | 1 | 1 | 18* | 21,0 | 16,0 | 0,270 | 0,832 | 16,5 | 91,5 | 16,94 | 94,2 |
| 10 | 1 | 10 | 180 | 10,25 | 8,37 | 0,537 | 0,913 | 172 | 95,5 | 180,8 | 100,4 |
| 10 | 2 | 10 | 180 | 11,0 | 10,0 | 0,477 | 0,0518 | 94,7 | 52,7 | 98,4 | 54,7 |

Для опытов 1—5 ток $I_0$ рассчитан по уравнению (9); в опытах 6—8 диаметр электрода лько велик (при данной ширине ячейки), что сказывается искажающее влияние на боковых стенок ячейки. Поэтому $I_0$ для этих случаев измерено экспериментально ременном токе.

ется картиной поля в одной плоскости, совпадающей с осью вращения. оэтому, перемещая носик электролитического ключа вблизи поверхно-и раствора снимали поле в плоскости, проходящей через центр шара. иннии тока строились так, чтобы в каждой клетке, образованной в исследуемой плоскости двумя соседними эквипотенциальными и двумя силовыми линиями соблюдалось условие $\Delta n / \Delta l = r$, где $\Delta n$ и $\Delta l$ — расстояния между соседними эквипотенциальными и силовыми линиями оответственно, а $r$ — расстояние от центра клетки до оси вращения [6].

Приведенное в табл. 2 сравнение токов, проходящих через участок цилиндра высотою 1 *см*, рассчитанных по уравнению (8) и найденных экспериментально, показывает вполне удовлетворительное совпадение для медного электрода и несколько худшее для никелевого, поляризуемость которого очень велика ($\gamma_2$ мало). Сравнение опытов 2 и 3, а также 7 и 8 оказывает, как увеличение электропроводности раствора при примерно одинаковых поляризуемостях и прочих равных условиях снижает ток, проходящий через биполярный электрод. В этом же направлении, но еще зче влияет увеличение поляризуемости при мало различающихся электропроводностях растворов, как видно из сравнения опытов 1 и 5 или и 4, или 4 и 5.

На рис. 5, 6 и 7 показаны рассчитанные по уравнению (7) и экспериментально найденные распределения плотности тока на биполярном электроде для трех опытов. Расчет дает одинаковое распределение для катодного и анодного участков, так как мы допустили равномерное распределение «поляризационного сопротивления» по всему объему электрода.

В растворе 1, характеризуемом малой удельной электропроводностью малой поляризуемостью, и расчетное и экспериментальное вторичное спределение тока близко к первичному (рис. 5). В хорошо проводящем створе 2 отклонения значительно сильнее. Кроме того, так как в этом учае катодная поляризация и поляризуемость больше анодной, то катодный участок электрода больше анодного, а плотность тока на нем ниже, чем на анодном (рис. 6). Раствор 3 (рис. 7) характеризуется очень

пологим ходом поляризационных кривых, особенно анодной. Поэтому распределение тока на анодном участке более равномерное, чем на катодном; кроме того, анодный участок больше катодного, но это различие меньше, чем для раствора 2 вследствие значительно пониженной электро проводности раствора 3.

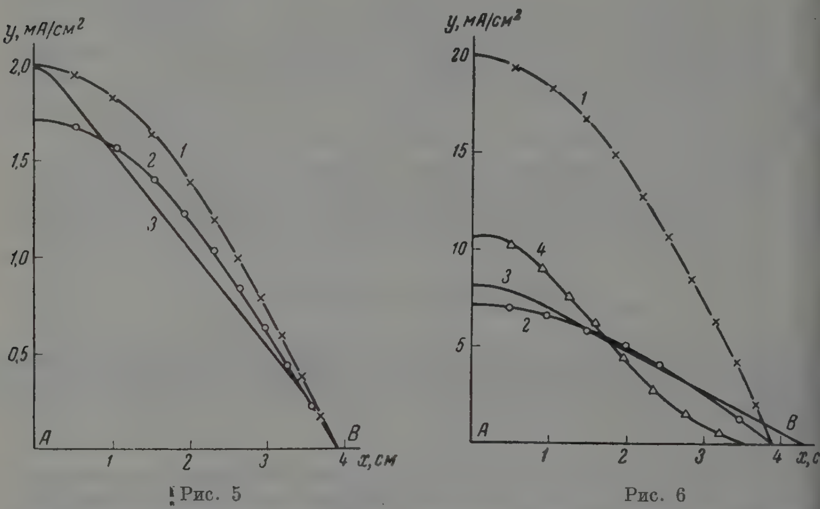



Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Распределение плотности тока на цилиндрическом биполярном электроде для опыта 1, $x$ — поверхность электрода; точки $A$ и $B$ соответствуют рис. 2; $У$ — плотность тока mA/$см^2$: 1 — в первичном поле; 2 — по расчетным данным; 3 — из эксперимента для катодного и анодного участков

Рис. 6. Распределение плотности тока на цилиндрическом биполярном электроде для опыта 3; $x$ — поверхность электрода; точки $A$ и $B$ соответствуют рис. 2; $У$ — плотность тока mA/$см^2$: 1 — в первичном поле; 2 — по расчетным данным; 3 — из эксперимента для катодного, 4 — из эксперимента для анодного участка

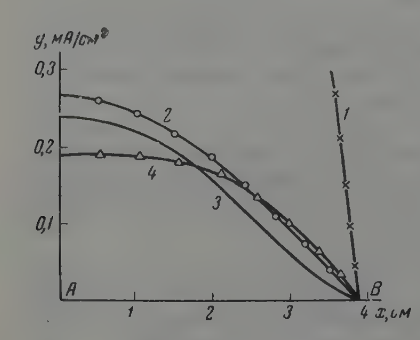



Рис. 7. Распределение плотности тока на цилиндрическом биполярном электроде для опыта 5; обозначения те же, что и на рис. 6.

В табл. 3 приведены результаты расчета по уравнению (14) тока проходящего через шар и экспериментальной проверки его. Расчетные и опытные данные хорошо согласуются между собой для медного электрода и хуже для никелевого. В остальном эта таблица подтверждает те же закономерности, какие были установлены для цилиндрического электрода.

Таблица 3

**Ток через шаровой биполярный электрод, рассчитанный по уравнению (14) и измеренный экспериментально**

| № раствора | Плотность тока в зоне однородного поля mA/см² | Ток через биполярный электрод в первичном поле $I_0$, mA | Поляризуемость V/A·см² | | Условная электропроводность б/п электрода $\gamma_2$, $\Omega^{-1}$ см$^{-1}$ | $B = \frac{\gamma_2 - \gamma_0}{\gamma^2 + 2\gamma_0}$ | Ток через биполярный электрод во вторичном поле, $I$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | расчет по уравнению (14) | | эксперимент | |
| | | | катодная $\alpha_К$ | анодная $\alpha_А$ | | | mA | % от первичного | mA | % от первичного |
| 1 | 1 | 34,1 | 18 | 14 | 0,119 | 0,56 | 24,1 | 70,5 | 24,2 | 71,0 |
| 1 | 10 | 341 | 10,5 | 8,5 | 0,200 | 0,705 | 283 | 83,0 | 280 | 82,0 |
| 2 | 10 | 341 | 11,0 | 10,4 | 0,178 | —0,243 | 58,4 | 1,17 | 49,3 | 14,5 |
| 2 | 10 | 544 | 11,0 | 10,4 | 0,224 | —1,190 | 112 | 20,6 | 129 | 23,7 |
| 3 | 1 | 34,1 | 390 | 813 | 0,00317 | —0,404 | 2,18 | 6,42 | 3,14 | 9,2 |
| 3 | 10 | 341 | 57,3 | 111 | 0,0226 | —0,013 | 112,4 | 33,0 | 80,5 | 23,6 |

## Выводы

1. Предложен метод расчета тока, проходящего через цилиндриче-й или шаровой биполярный электрод, помещенный в однородном элект-ческом поле. При расчете принято, что поляризация эквивалентна доба-ному сопротивлению, равномерно распределенному в объеме биполяр-о электрода. Рассчитано распределение плотности тока на цилиндри-ком электроде.

2. Экспериментальная проверка показала удовлетворительное совпа-ие с расчетом для не сильно поляризующихся электродов. При боль-й поляризуемости совпадения хуже, однако достаточны для ориенти-очных технических расчетов.

3. Показано, что участие биполярного электрода в прохождении тока исит от трех факторов: удельного сопротивления раствора, катодной нодной поляризации и поляризуемости и размеров биполярного элект-а.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила
21.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

. П. Машовец и Г. В. Форсблом, Ж. физ. химии, 26, 1389, 1952.
. П. Гнусин, Уч. зап. Белорусск. ин-та инж. ж.-д. трансп., вып. IV, Гомель, 1957.
. Г. Фомичев, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 46, 36, 1958.
. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Э. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952.
. В. Нетушил, К. М. Поливанов, Основы электротехники, ч. III, Госэнергоиздат, 1956.
. Р. Нейман и П. Д. Калантаров, Теоретические основы электротехники, ч. III, Госэнергоиздат, 1953.
. П. Машовец, Г. В. Форсблом, Ж. прикл. химии, 27, 280, 1954.

## NVESTIGATION OF CYLINDRICAL AND SPHERICAL BIPOLAR ELECTRODES

***V. P. Mashovets, V. G. Fomichev*** *(Leningrad)*

Summary

The behavior of cylindrical and spherical metal parts immersed in an electrolyte and g as bipolar electrodes in a uniform direct current electric field has been discussed. ods have been proposed for approximately estimating the portion of the current pas- through the bipolar electrode and the distribution of the current density over the r, account being made of the polarization as function of the current density. Satis-ry agreement has been found between the calculated and experimental results. ffect of the bipolar electrode size, specific conductivity of the solution, and catho- nd anodic polarization in relation to the current density has been elucidated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВА ОТ ДВУХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДАМИ, ОСНОВАННЫМИ НА РАЗЛИЧИИ СОСТАВА ФАЗ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*Д. А. Петров и Б. А. Колачев*

В настоящее время для получения веществ высокой степени чистот довольно широко применяются методы, основанные на различии соста жидкой и твердой фаз этих веществ при кристаллизации, такие, напр мер, как вытягивание твердой фазы из расплава по Чохрольскому ил зонная плавка. Этими методами, в частности, удалось получить германи и кремний с содержанием примесей порядка $10^{-6} - 10^{-8}$ %.

В опубликованных до сих пор исследованиях по этому вопросу ра сматриваются в основном вещества с одной примесью. Однако в веществ как правило, содержится более чем одна примесь, и их взаимное влиян на отделение от основного вещества в процессе вытягивания представля значительный интерес. Этот вопрос приобретает особое значение при реш нии проблемы получения $p-n$ переходов в полупроводниковых матери лах путем изменения скорости роста из расплава, поскольку для получ ния таких переходов необходимо легировать материал одновремен двумя примесями.

Эффективность очистки вещества от примесей во многом определяет коэффициентом распределения примеси $K$ между твердой и жидкой ф зами, находящимися в равновесии:

$$K = \frac{y}{x}, \quad (\quad$$

где $y$ — концентрация примеси в твердой фазе, а $x$ — концентрация пр меси в жидкости. Из определения коэффициента распределения очевидн что эффективность очистки тем больше, чем меньше коэффициент расп деления (если он меньше единицы). При наличии в веществе одновреме но двух или более примесей эффективность очистки будет определять по числу примесей в основном веществе.

В ряде работ, посвященных проблеме получения $p-n$ переходов м тодом изменения скорости вытягивания кристалла из расплава, пред лагается, что при одновременном присутствии нескольких примесей в ществе их коэффициенты распределения совпадают с коэффициента распределения примесей для соответствующих двойных систем [1]. самом деле это не так.

При наличии в основном веществе примесей они неизбежно вступа во взаимодействие с основным веществом и между собой, что привод к отклонению от закона аддитивности характера изменения свойств так системы в зависимости от состава. Простейшим примером, иллюстриру щим это положение, может служить отклонение давления насыщенн пара смеси двух газов в зависимости от состава от закона аддитивно и изменение свойств твердых растворов, например твердости или элект сопротивления, в зависимости от их концентрации.

Взаимодействие между компонентами вещества при кристаллиза находит свое отражение в диаграмме плавкости системы, которую об

ют эти компоненты. Поэтому при определении коэффициентов распреде-
ния двух или более примесей в основном веществе следует исходить из
аграммы состояния соответствующей тройной и более сложной сис-
мы.

В частности, при наличии в веществе В двух примесей А и С эффектив-
сть очистки этого вещества будет определяться следующими коэффи-
ентами распределения (рис. 1):

$$K_A = \frac{y_A}{x_A} \text{ и } K_C = \frac{y_C}{x_C}, \tag{2}$$

е $y_A$ — содержание примеси А в твердой фазе, $x_A$ — содержание при-
си А в жидкости, $y_C$ — содержание примеси С в твердой фазе, $x_C$ —
держание примеси С в жидкости.

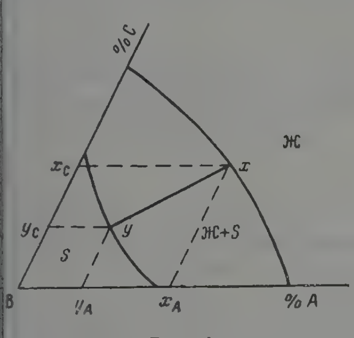



Рис. 1

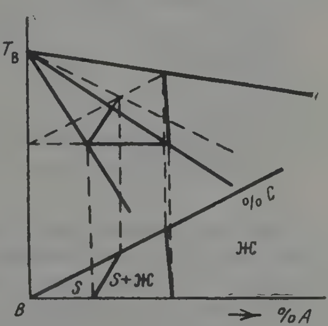



Рис. 2

с. 1. К определению коэффициентов распределения при наличии двух примесей в основном веществе

Рис. 2. Частный случай поверхности ликвидуса и солидуса тройной системы

Рассмотрим, каким образом изменяются коэффициенты распределения
их примесей в зависимости от их концентрации. Для упрощения реше-
я поставленной задачи допустим, что поверхности ликвидуса и соли-
са рассматриваемой системы представляют собой плоскости, пересе-
ющиеся в точке плавления чистого компонента В (рис. 2). Такое до-
щение, по-видимому, с достаточной степенью точности справедливо
я диаграмм состояния тройных систем любого типа в области очень
лых концентраций примесей, порядка тех концентраций, с которыми
иходится иметь дело в полупроводниковой металлургии.

Изотермическое сечение такой диаграммы состояния будет представ-
но двумя прямыми линиями, соответствующими изотерме ликвидуса
изотерме солидуса (рис. 3). Положение этих прямых можно выразить
и помощи отрезков, отсекаемых ими на сторонах концентрационного
еугольника. Если принять стороны концентрационного треугольника
оси косоугольной системы координат, то уравнение изотермы ликви-
са можно записать в следующем виде:

$$\frac{x_A}{a} + \frac{x_C}{c} = 1, \tag{3}$$

е $a$ — отрезок, отсекаемый изотермой ликвидуса на стороне $BA$ кон-
нтрационного треугольника, а $c$ — отрезок, отсекаемый на стороне $BC$.

Аналогично находим уравнение изотермы солидуса:

$$\frac{x_{\text{A}}}{K^0_{\text{A}}\, a} + \frac{x_{\text{C}}}{K^0_{\text{C}}\, c} = 1, \qquad (4$$

где $K^0_{\text{A}}$ — коэффициент распределения компонента А в двойной систем ВА, а $K^0_{\text{C}}$ — коэффициент распределения компонента С в двойной систе ме ВС. Эти коэффициенты распре деления $K^0{}_{\text{A}}$ и $K^0{}_{\text{C}}$ не зависят о концентрации, поскольку в двой ных диаграммах состояния ВА ВС при сделанных выше допуще ниях линии ликвидуса и солидус представлены прямыми линиями

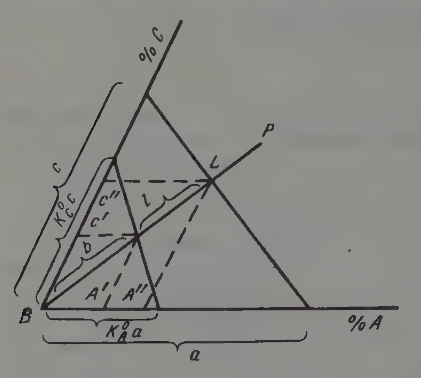



Рис. 3. Изотермическое сечение диа граммы состояния, приведенной на рис. (коноды проходят через вершину кон центрационного треугольника)

Допустим сначала, что проекции конод проходят через вершину кон центрационного треугольника. Такое направление конод имеет место пр очень малой растворимости примесей в основном веществе, что соответ ствует малому коэффициенту распределения. Рассмотрим теперь, ка будут изменяться коэффициенты распределения примесей при изме нении состава вдоль изотермы ликвидуса от стороны $BA$ к $BC$. И подобия треугольников $BSC'$ и $BLC''$, а также $BSA'$ и $BLA''$, следует

$$K_{\text{C}} = K_{\text{A}} = \frac{b}{b+l}. \qquad (5$$

Таким образом, в этом случае коэффициенты распределения обеих приме сей будут равны друг другу.

Для определения $b$ и $l$ найдем точки пересечения прямой $BP$ с изо термами ликвидуса и солидуса (рис. 3). Уравнение прямой $BP$ в косо угольной системе координат имеет вид:

$$C = \frac{\sin\varphi}{\sin(60° - \varphi)}\, A, \qquad (6$$

где $\varphi$ — угол поворота прямой, соединяющей точки состава жидкост с вершиной концентрационного треугольника, относительно стороны $BA$

Решая совместно уравнения (3) и (6); (4) и (6), найдем координат точек $S$ и $L$:

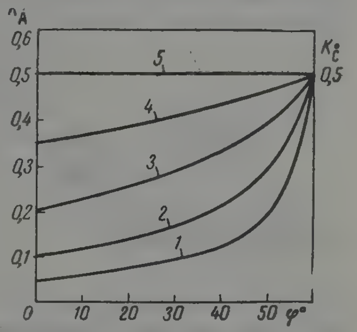
$$\left.\begin{aligned} A_L &= \frac{ac\sin(60° - \varphi)}{c\sin(60° - \varphi) + a\sin\varphi}, \\ C_L &= \frac{ac\sin\varphi}{c\sin(60° - \varphi) + a\sin\varphi}; \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} A_S &= \frac{K^0_{\text{A}}K^0_{\text{C}}ac\sin(60° - \varphi)}{K_{\text{C}}c\sin(60° - \varphi) + K^0_{\text{A}}\, a\sin\varphi}, \\ C_S &= \frac{K^0_{\text{A}}K^0_{\text{C}}ac\sin\varphi}{K^0_{\text{C}}c\sin(60° - \varphi) + K_{\text{A}}a\sin\varphi}. \end{aligned}\right\}$$

Зная координаты точек $S$ и $L$, находим длину отрезков $b$ и $b + l$, атем и отношение $b/(b + l)$, которое определяет коэффициенты рас-еделения $K_A$ и $K_C$:

$$K_A = K_C = \frac{K_A^0 K_C^0 \left[\sin(60^\circ - \varphi) + \frac{a}{c}\sin\varphi\right]}{K_C^0 \sin(60^\circ - \varphi) + K_A^0 \frac{a}{c}\sin\varphi}. \quad (7)$$

На рис. 4 приведено изменение коэффициентов распределения $K_A$ и в зависимости от угла φ для одного и того же значения $K_C^0 = 0{,}5$ и разк значений $K_A^0$. Существенно, что если в основное вещество с приме-, имеющей коэффициент распределе-, близкий к единице, ввести примесь ебольшим коэффициентом распределе- в основном веществе, то коэффициент пределения первой примеси резко




. 4. Изменение коэффициента распределения ройной системе в зависимости от состава, ко- конода проходит через вершину концентра-нного треугольника: 1 — $K_A$ — 0,05; 2 — $K_A = 0{,}1$; 3 — $K_A$ — 0,3; 4 — $K_A$ — 0,35 и 5 — $K_A$ — 0,5

еньшается. Таким образом оказывается возможным резко увеличить рективность очистки основного вещества от плохо отделяемой приме- путем добавления к нему другой, хорошо отделяемой примеси.

В рассмотренной выше задаче коэффициенты распределения приме- оказались равными друг другу вследствие допущения, что проекции нод проходят через вершину концентрационного треугольника. В об-м случае это не имеет места, и поэтому коэффициенты $K_A$ и $K_C$ не рав- между собой. Это положение легче всего проиллюстрировать на прире примесей, образующих с основным веществом непрерывные твердые створы. В самом деле, если допустить, что температура плавления компента B выше температуры плавления компонента A, температура плавния которого в свою очередь выше температуры плавления компота C, то, согласно правилу Коновалова для тройных систем, можно писать [2]:

$$\frac{y_A}{y_C} > \frac{x_A}{x_C}. \quad (8)$$

ножив обе части неравенства (8) на положительную величину $y/x_A$ лучим:

$$\frac{y_A}{x_A} > \frac{y_C}{x_C} \text{ или } K_A > K_C. \quad (9)$$

Следовательно, для любого тройного сплава, представляющего си-му с непрерывными твердыми растворами, коэффициент распределения я более легкоплавкой примеси будет меньше, чем для менее легкоплавй. Иными словами, вещество будет более эффективно очищаться от й примеси, которая имеет более низкую температуру плавления. При мощи правила Коновалова можно легко показать, что этот вывод яв-ется общим, независимо от того, какую температуру плавления имеет

основное вещество. В частности, если основным веществом является ком-понент А, а примесями — компоненты В и С, то, согласно правилу Коно-валова:

$$\frac{y_B}{y_C} > \frac{x_B}{x_C},$$

откуда легко получаем:

$$\frac{y_B}{x_B} > \frac{y_C}{x_C} \text{ или } K_B > K_C.$$

Для более детального освещения этого вопроса рассмотрим поставлен-ную выше задачу об изменении коэффициентов распределения примесе-в зависимости от состава при допущении, что конода повернута на нек-торый угол α относительно прямой, с-единяющей точку состава жидкости вершиной концентрационного треугол-ника (рис. 5). Согласно определени коэффициентов распределения:

$$K_A = \frac{y_A}{x_A} \text{ и } K_C = \frac{y_C}{x_C}.$$

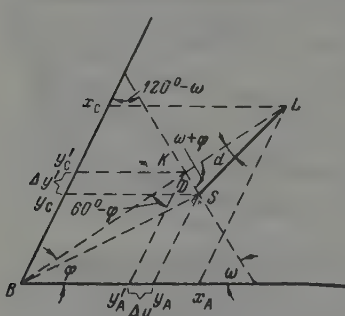



Рис. 5. Изотермическое сечение диаграмм состояния, приведенной на рис. 2 (коноды п-вернуты относительно линии, соединяюще точку состава жидкости с вершиной конце-трационного треугольника)

На рис. 5 видно, что:

$$y_A = y'_A + \Delta y, \text{ а } y_C = y'_C - \Delta y',$$

откуда находим:

$$K_A = \frac{y'_A}{x_A} + \frac{\Delta y}{x_A} \text{ и } K_C = \frac{y'_C}{x_C} - \frac{\Delta y'}{x_C}.$$

Но $y'_A/x_A$ и $y'_C/x_C$ суть коэффициенты распределения компонентов А и С соответственно для случая, когда коноды проходят через вершину кон-центрационного треугольника. Как указывалось выше, эти коэффициент равны между собой. Следовательно:

$$K_A = K + \frac{\Delta y}{x_A}, \text{ а } K_C = K - \frac{\Delta y'}{x_C}, \qquad (1($$

где

$$K = \frac{y'_A}{x_A} = \frac{y'_C}{x_C}.$$

Из треугольника $KSD$ находим величину отрезка $KS$:

$$KS = \frac{l \sin\alpha}{\sin(\omega + \varphi)}.$$

Зная величину этого отрезка и углы в треугольнике $KSD$, легко находи

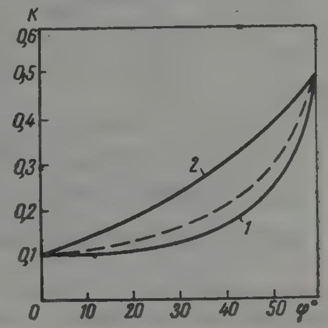
$$\Delta y = 2l \sin\frac{\alpha}{2} \sin\left(\varphi + \frac{\alpha}{2}\right),$$

$$\Delta y = 2l \sin\frac{\alpha}{2} \cos\left(30° + \varphi + \frac{\alpha}{2}\right).$$

Подставив значения $\Delta y$ и $\Delta y'$ в уравнение (10), найдем:

$$K_A = K + \frac{2l \sin\frac{\alpha}{2} \sin\left(\varphi + \frac{\alpha}{2}\right)}{x_A}, \quad K_C = K - \frac{2l \sin\frac{\alpha}{2} \cos\left(30^\circ + \varphi + \frac{\alpha}{2}\right)}{x_C}.$$

Таким образом, в общем случае эффективность очистки вещества от ...х примесей определяется двумя коэффициентами распределения, не ...ными друг другу. Различие между этими коэффициентами распределе... тем больше, чем на больший угол повер...а конода относительно линии, соединяю...й вершину концентрационного треуголь...




... 6. Изменение коэффициентов распределения в ...йной системе в зависимости от состава, когда ...ода повернута относительно прямой, соединяю... точку состава жидкости с вершиной концентра...нного треугольника: *1* — $K_A$; *2* — $K_C$; пунктир... кривая — изменение коэффициентов распределе... для случая, когда конода проходит через вершину треугольника

...ка с точкой, отвечающей составу жидкости. В этом случае кривая из...нения коэффициентов распределения в зависимости от состава рас...пляется на две кривые (рис. 6): одна кривая описывает изменение ...ффициента $K_A$ в зависимости от состава, другая— $K_C$.

Для того чтобы по этим уравнениям найти количественную зависимость ...ффициента распределения от положения сплава в диаграмме состояния, ...бходимо знать зависимость длины коноды и угла ее поворота от кон...трации сплава. Однако такие данные отсутствуют для большинства ...грамм состояния. Поэтому в следующем разделе мы ограничились лишь ...ественной проверкой сделанных выше выводов.

## Экспериментальная часть

Для экспериментальной проверки изложенных выше выводов были ...еделены коэффициенты распределения меди и марганца, меди и крем...я, а также железа и кремния в алюминии при различных концентра...ях введенных в алюминий элементов. Коэффициенты распределения ...еделялись методом вытягивания твердой фазы из расплава. Химиче...ий состав исследованных в работе сплавов приведен в таблице.

| № | % Cu | % Mn | № | % Cu | % Si | № | % Fe | % Si |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,0 | 1,52 | 7 | 1,50 | 0,003 | 13 | 0,59 | 0,006 |
| 2 | 0,51 | 1,09 | 8 | 1,17 | 0,12 | 14 | 0,42 | 0,12 |
| 3 | 0,72 | 0,85 | 9 | 0,90 | 0,20 | 15 | 0,20 | 0,31 |
| 4 | 1,1 | 0,55 | 10 | 0,62 | 0,28 | 16 | 0,10 | 0,44 |
| 5 | 1,3 | 0,305 | 11 | 0,34 | 0,38 | 17 | 0,08 | 0,47 |
| 6 | 1,51 | 0,005 | 12 | 0,002 | 0,52 | 18 | 0,02 | 0,50 |

Все исследованные сплавы, кроме некоторых сплавов системы Al—Fe— при высокой температуре находились в области твердых растворов.

Точки составов сплавов лежали, примерно, на прямых линиях, соедин ющих между собой точки, отвечающие следующим двойным сплава Al + 1,5% Mn и Al + 1,5% Cu; Al + 1,5% Cu и Al + 0,5% Si; Al +0,5% Fe и Al+0,5% Si. Сплавы готовились из алюминия марки АВ 0 (99,997% Al), электролитической меди, электролитического марган железа и кремния высокой степени чист ты. Все легирующие компоненты ввод лись в расплав в виде лигатур.

В работе была использована установ такого же типа, как и в работе [3]. Ра плав готовился в графитовом тигле. Пер вытягиванием на поверхность распла опускалась графитовая крышка с двум

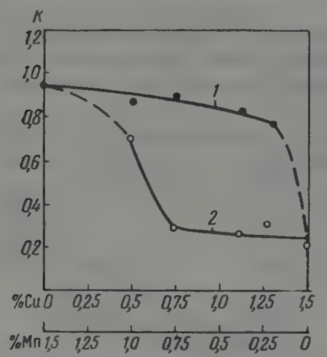



Рис. 7. Изменение коэффициентов распределени 1 — марганца и 2 — меди в алюминии в за симости от их концентрации

отверстиями. Через центральное отверстие в расплав вводилась затравк которая изготовлялась из очень чистого алюминия. Через второе, бок вое отверстие вводилась термопара. Нижний конец затравки оплавлял и сливался с расплавом. После установления постоянной температу включался механизм и начиналось вытягивание.

Из каждого сплава вытягивался образец длиной 50—60 *мм* со скор стью 0,25 *мм/мин*. Такая небольшая скорость вытягивания была выбра для того, чтобы оттесняемые твердой фазой примеси успевали диффунд ровать от фронта кристаллизации в глубь расплава. В этом случае данн химического анализа твердой фазы и жидкости дают достаточно правил ные сведения о составах этих фаз в условиях равновесия между ними.

Масса расплава значительно превышала массу вытянутого образц так что изменение состава жидкости и твердой фазы вследствие сегрегац примесей при направленной кристаллизации было незначительным. І этой причине температура расплава практически поддерживалась постоя ной в течение всего эксперимента.

Химический состав жидкости определялся до и после вытягивания п тем взятия проб из расплава. После вытягивания образец разрезался три части, средняя часть длиной 10—15 *мм* измельчалась и подвергала химическому анализу. Химический состав проб, взятых из расплава, образца определялся одним и тем же методом химического анализа. К эффициенты распределения определялись как отношение содержания пр меси в средней части образца к среднему арифметическому содержан примеси в расплаве до и после вытягивания.

Изменение коэффициентов распределения компонентов в исследовани тройных системах в зависимости от состава сплавов приведено на ри 7—9. В полном соответствии с изложенными выше соображениями ко фициенты распределения существенно изменяются в зависимости от к центрации примесей в расплаве, причем с увеличением содержания одн примеси коэффициент распределения другой может и возрастать, и уме шаться. Так, коэффициент распределения железа в алюминии в присутств кремния сильно возрастает и, следовательно, эффективность очистки ал миния от железа методом вытягивания ухудшается в присутствии кремни Наоборот, эффективность очистки алюминия от марганца возрастает увеличением содержания меди, поскольку коэффициент распределен марганца в алюминии в присутствии меди уменьшается. Уменьшен коэффициента распределения одной примеси в присутствии другой пр

п можно использовать для увеличения эффективности очистки веще-
а от трудно отделимых примесей [4], т. е. от примесей с коэффициен-
распределения, близким к единице. Такими примесями являются,
ример, марганец в алюминии и бор в кремнии.

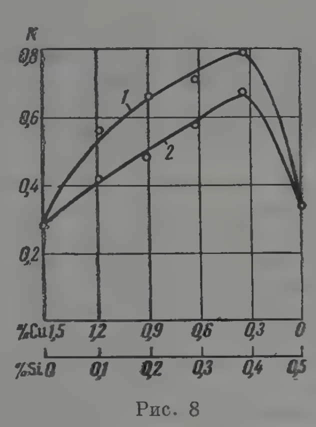



Рис. 8

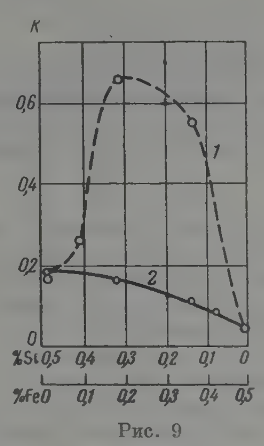



Рис. 9

Рис. 8. Изменение коэффициентов распределения: *1* — меди и *2* — кремния в алюминии в зависимости от их концентрации

Рис. 9. Изменение коэффициентов распределения: *1* — железа и *2* — кремния в алюминии в зависимости от их концентрации

## Выводы

. Коэффициент распределения одной примеси в основном веществе
еняется в зависимости от концентрации второй примеси, причем он
ет или возрастать, или уменьшаться в зависимости от характера ди-
аммы состояния, которую образуют эти примеси с основным веществом.

2. Уменьшение коэффициента распределения одной примеси в присут-
и другой можно использовать для увеличения эффективности очист-
вещества от трудно отделимых примесей, т. е. от примесей с коэффи-
том распределения, близким к единице.

Московский авиационный
технологический институт

Поступила
22.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

. Tanenbaum, L. B. Valdes, E. Buehler, N. B. Hanney,
. Appl. Phys., 26, 686, 1955.
А. Петров, Тройные системы, Изд-во АН СССР, 1955.
А. Петров, А. А. Буханова, Ж. физ. химии, 28, 161, 1954.
А. Петров, Б. А. Колачев, Ж. физ. химии, 20, 2348, 1956.

---

## REMOVAL OF TWO IMPURITIES FROM A MATERIAL WITH THE AID OF DIRECTIONAL CRYSTALLIZATION METHODS

***D. A. Petrov* and *B. A. Kolachev*** *(Moscow)*

### Summary

n some investigations on semiconductor metallurgy the distribution coefficients
o or more impurities in a material are assumed equal to the distribution coefficients
se impurities in the corresponding binary systems. Actually this is not true because
mpurities interact with the material under consideration and with each other. The

teraction between the components of a material during crystallization can be seen fro the constitutional diagram of these components of the system. Hence the distributi coefficients of two or more impurities in a material should be determined by using t constitutional diagram of the corresponding ternary or more complex system. From t above it follows that the distribution coefficients of impurities in a material change w change in their concentration. The distribution coefficient of a given impurity may crease or decrease with change in concentration of the other impurity, depending up the type of constitutional diagram formed by the impurities with the material in questic The decrease in the distribution coefficient of one impurity in the presence of anotl may be used to increase the effectivity of purifying the material of difficultly removal impurities, i. e. of those with distribution coefficients approaching unity.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 8

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ...ССТАНОВЛЕНИЯ ТРЕХОКИСИ ВОЛЬФРАМА $WO_3$ ($\alpha$) ВОДОРОДОМ

*И. А. Васильева, Я. И. Герасимов и Ю. П. Симанов*

При изучении равновесия восстановления $WO_3$ водородом [1] нами ...о отмечено, что на величину констант равновесия влияет предвари...ьная температурная обработка исходного препарата $WO_3$, который ...ествует в трех модификациях [2]. Каждая модификация имеет свою ...пературную область существования: первая $\alpha$-форма $WO_3$ существу...т комнатной температуры до 720°, вторая $\beta$-модификация $WO_3$—в ин...вале температур 720—1100° и третья, $\gamma$-модификация $WO_3$— выше ...0°. В предыдущей работе [1] нами было проведено термодинамическое ...ентгенографическое исследования реакции восстановления водородом ...ой $\beta$-модификации $WO_3$. Были исследованы также структуры низших ...слов ($WO_{2,90}$; $WO_{2,72}$; $WO_2$), образующихся как при восстановлении ...$O_3$, так и при восстановлении $\alpha = WO_3$. Настоящая работа по...щена термодинамическому исследованию реакции восстановления ...$O_3$ водородом.

## Экспериментальная часть

Получение препарата. Исходная трехокись вольфрама получалась прокалива... при 800° вольфрамовой кислоты, перекристаллизованной в виде паравольфра... аммония. Для получения модификации $\alpha$-$WO_3$, устойчивой при низких темпера...х, полученный препарат после 8-часового прокаливания при 650° медленно ох...ался в печи до комнатной температуры.

...ентгенографическое исследование полученного препарата производилось по ...у порошка в камере с Д-57 *мм*. Съемки проводились на электронной трубке с ...ым анодом при асимметричной закладке пленки. Проведенное исследование пока... что полученный препарат $\alpha$-$WO_3$ обладает структурой, описанной Магнелли с ...орами [3].

...ами были исследованы также промежуточные продукты восстановления иссле...ой модификации $\alpha$-$WO_3$. Как уже было отмечено в работе [1], образующиеся низ...окислы вольфрама $\alpha$-$WO_{2,90}$; $\alpha$-$WO_{2,72}$; $\alpha$-$WO_2$ сходны по своей структуре с оки...и, описанными в [3].

...сследование равновесия $\alpha$-$WO_3 + H_2$. Равновесие ...$O_3 + H_2$ изучалось в интервале температур 640—937° циркуля...ным методом исследования гетерогенных газовых равновесий. Уста...а, использованная в нашей работе, и проведение опыта описаны в ...ьях [2, 4]. Исследование проводилось в основном со стороны восста...ения. Как было отмечено в работе [2], восстановление проходит в ...ре стадии:

$$10WO_3 + H_2 = 10WO_{2,90} + H_2O, \qquad (I)$$

$$\frac{50}{9} WO_{2,90} + H_2 = \frac{50}{9} WO_{2,72} + H_2O, \qquad (II)$$

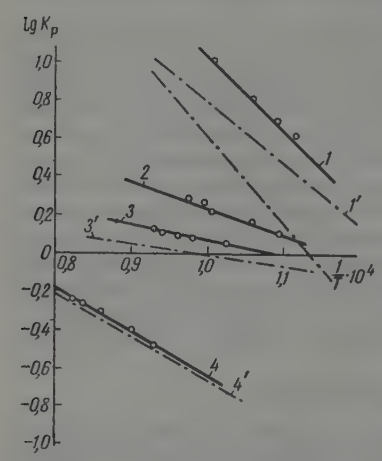
$$\frac{50}{36} WO_{2,72} + H_2 = \frac{50}{36} WO_2 + H_2O, \qquad (III)$$

$$\frac{1}{2} WO_2 + H_2 = {}^1/_2 W + H_2O. \qquad (IV)$$

...а рисунке изображена зависимость $\lg K_p$ от $1/T$, прямые, соответствую... второй и третьей стадиям восстановления, пересекаются при 506°

Следовательно, ниже этой температуры восстановление $WO_{2,90}$ идет ср[азу] до $WO_2$, минуя стадию $WO_{2,72}$. Прямые, соответствующие первой [и] третьей стадиям восстановления, пересекаются при 482°. Следовательн[о,] ниже этой температуры восстановление $WO_3$ должно идти до $WO_2$, мину[я] окислы $WO_{2,90}$ и $WO_{2,72}$. Решение системы двух уравнений зависимост[и] $\lg K_p = f(1/T)$, соответствующих первой и четвертой стадиям восст[а]новления, показало, что эти прямые пересекаются при 212°. Следовател[ь]но, ниже этой температуры в принципе возможно восстановление неп[о]средственно до W, минуя окислы $WO_{2,90}$, $WO_{2,72}$ и $WO_2$.

Для выяснения этих предположений нужны дополнительные иссл[е]дования. На рисунке 1 представлены также для сравнения зависимос[ти] $\lg K_p = f(1/T)$ для четырех стадий во[с]становления β-$WO_3$ по данным [1]. Из рисунка видно, что константы ра[в]новесия восстановления водород[ом] двух модификаций $WO_3$ сильно отл[и]чаются для первых двух стадий восст[а]новления и гораздо меньше для трет[ь]ей и четвертой стадий восстановлени[я.] Так для температуры 700° разница [в] $K_p$ двух различных модификаций д[о]стигает порядка 100%, в то время к[ак]




Политермы восстановления окислов вольф[ра]ма водородом в координатах $\lg K_p$ —$1/T\cdot$1[0⁴]
1 2, 3, 4 — константы равновесия с водоро[дом] окислов, полученные из α — $WO_3$ 1', 2', [3',] 4' — то же для окислов, полученных [из] β — $WO_3$

для третьей и четвертой стадий она равняется 10—12%. Данные по р[ав]новесию восстановления $WO_2$ водородом, полученные статистическим [ме]тодом в работе [5] отличаются от значений $K_p$, полученных нами прим[ер]но на 70%. Подобное расхождение в опытных данных, вероятнее все[го,] зависит от выбранного метода исследования.

Как известно, наиболее надежным методом исследования гетерогенн[ых] равновесий является выбранный нами циркуляционный метод.

В работе А. В. Шашкиной и М. И. Герасимова [6] было исследова[но] равновесие восстановления FeO водородом в циркуляционной установ[ке,] подобной нашей. Незначительное расхождение в полученных автора[ми] значениях $K_p$ (около 1%) от данных Эммета и Шульца [7] убедительн[о] показало надежность выбранного нами метода.

Термодинамическая обработка полученн[ых] данных. Методом наименьших квадратов из средних значений из[ме]ренных нами констант равновесия для каждой стадии восстановлен[ия,] отнесенных к 1 г-атому отнятого у окисла кислорода (табл. 1), были [вы]ведены уравнения зависимости $\lg K_p$ от $1/T$ для каждой ступени восс[та]новления α-$WO_3$ в интервале температур 640—900°.

Эти уравнения для каждой стадии восстановления α-$WO_3$ име[ют] следующий вид:

$$\lg K_p = \frac{3792{,}0}{T} + 4{,}8268$$

(точность охвата средних опытных величин ± 3%)

$$\lg K_p = \frac{1442{,}5}{T} + 1{,}684$$

Таблица 1

**Средние константы восстановления окислов вольфрама водородом**

| $T$,°K | $K_p$ | $T$,°K | $K_p$ |
|---|---|---|---|
| I. $10WO_3 + H_2 = 10WO_{2,90} + H_2O$ | | II. $\frac{50}{9}WO_{2,90} + H_2 = \frac{50}{9}WO_{2,72} + H_2O$ | |
| 897 | 4,07 | 915 | 1,276 |
| 916 | 4,80 | 944 | 1,450 |
| 945 | 6,84 | 993 | 1,652 |
| 993 | 11,7 | 1002 | 1,795 |
| | | 1021 | 1,865 |
| III. $\frac{50}{36}WO_{2,72} + H_2 = \frac{50}{36}WO_2 + H_2O$ | | IV. $\frac{1}{2}WO_2 + H_2 = {}^1/_2W + H_2O$ | |
| 9047 | 1,108 | 1075 | 0,3236 |
| 1015 | 1,177 | 1112 | 0,3955 |
| 1043 | 1,221 | 1175 | 0,4870 |
| 1066 | 1,269 | 1202 | 0,5354 |
| | | 1210 | 0,5630 |

точность охвата средних опытных величин ± 3%)

$$\lg K_p \frac{801,7}{T} + 0,8615 \tag{3}$$

точность охвата средних опытных величин ± 1,5%)

$$\lg K_p = \frac{2219,0}{T} + 1,5809 \tag{4}$$

точность охвата средних опытных величин ± 1%)

Объединив все четыре уравнения, получаем уравнение для константы равновесия и свободной энергии полного восстановления $\alpha$-$WO_3$:

$$\alpha\text{-}WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$

$$0,1 \lg K_{pI} + 0,18 \lg K_{pII} + 0,72 \lg K_{pIII} + 2 \lg K_{pIV} = \\ = \lg K_{pV} = -\frac{5654,6}{T} + 4,56 \tag{5}$$

ли $\Delta Z_V^0 = 25870 - 20,89\ T$ (точность охвата средних опытных величин ± 0,5%).

В табл. 2 представлены округленные значения $\Delta Z_V^0$ для восстановления $\alpha$- и $\beta$-модификаций. Из сравнения приведенных значений $\Delta Z_V^0$ для

Таблица 2

| $T$,°K | $\beta$-$WO_3$ $\Delta Z_V^0$, *ккал* | $\alpha$-$WO_3$ $\Delta Z_V^0$, *ккал* |
|---|---|---|
| 873 | 8,37 | 7,60 |
| 923 | 7,10 | 6,60 |
| 1023 | 4,70 | 4,50 |
| 1064 | 3,75 | 3,60 |
| 1073 | 3,50 | 3,45 |
| 1173 | 1,10 | 1,40 |

Таблица 3

**Зависимость $\Delta Z_T^0$ от температуры**

| $T$,°K | $3\Delta Z^0{}_{VI}$ | $\Delta Z^0{}_{VII}$ |
|---|---|---|
| 873 | —143,23 | —150,8 |
| 923 | —141,30 | —147,9 |
| 1023 | —137,37 | —141,9 |
| 1073 | —135,39 | —138,9 |
| 1173 | —131,49 | —132,8 |
| 1232 | —128,98 | —129,0 |

двух исследованных модификаций видно, что имеет место переход

$$\alpha\text{-}WO_3 \rightarrow WO_3 \text{ в области} \sim 1070° \text{ K}.$$

Для вычисления $\Delta Z^0$ реакции образования $\alpha$-$WO_3$ из элементов нами было использовано уравнение $\Delta Z_T^0 = f(T)$ для реакции образования водяного пара, приводимое Чипменом [8]

$$H_2 + {}^1/{}_2O_2 = H_2O, \quad (VI)$$

$$\Delta Z_{VI}^0 = -59251 + 0{,}871\, T \ln T - 0{,}0_475\, T^2 + \frac{408000}{T} + 6{,}8085\, T. \quad (6)$$

Комбинируя величины $\Delta Z_V^0$ и $\Delta Z_{VI}^0$, получаем для реакции

$$W + {}^3/{}_2O_2 = \alpha\text{-}WO_3, \quad (VII)$$

$$\Delta Z_{VII}^0 = 3\,\Delta Z_{VI}^0 - \Delta Z_V^0. \quad (7)$$

Значения $\Delta Z^0$ для реакций (VI) и (VII) при температурах наших опытов помещены в табл. 3.

Для вычисления изобарного потенциала образования исследуемой нами модификации $\alpha$-$WO_3$ при стандартных условиях мы пользовались следующими уравнениями зависимости $C_p = f(T)$:

$$C_{p\,WO_3} = 16{,}356 + 10{,}67 \cdot 10^{-3}\, T. \quad (8)$$

Уравнение $C_{p\,WO_3}$ выведено по данным Шоцо [9]. Теплоемкости $C_{p\,O_2}$ и $C_{p\,W}$ взяты из [1]:

$$C_{p\,O_2} = 7{,}52 + 0{,}81 \cdot 10^{-3}\, T - \frac{0{,}9 \cdot 10^5}{T}, \quad (9)$$

$$C_{p\,W} = 5{,}65 + 0{,}866 \cdot 10^{-3}\, T. \quad (10)$$

Для расчета стандартных термодинамических величин был использован метод М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана [10].

В этом случае выражение для $\Delta Z$ записывается в виде:

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\,\Delta S_{298}^0 - T\,(M_0\,\Delta a + M_1\,\Delta b + M_2\,\Delta c), \quad (11)$$

где $M_n = \int\limits_{298}^{T} \frac{dT}{T^2} \int\limits_{298}^{T} T^n dT$,

$\Delta a$, $\Delta b$, $\Delta c$ — алгебраические суммы коэффициентов уравнений теплоемкости.

Воспользовавшись величинами $M_n$ для разных температур [8]=полученными выше данными и значениями $\Delta a = -0{,}574$, $\Delta b = +8{,}589 \cdot 10^{-3}$; $\Delta c = +1{,}35 \cdot 10^5$, мы получим для реакции образования $\alpha$-$WO_3$ из простых веществ $W + {}^3/{}_2O_2 = \alpha\text{-}WO_3$ следующие данные:

Таблица 4

**Вычисленные значения $\Delta Z^0$ реакции $W + {}^3/{}_2O_2 = \alpha\text{-}WO_3$**

| $T$, °K | $\Delta Z^0_T$ |
|---|---|
| 873 | —151,0 |
| 923 | —148,0 |
| 1023 | —142,6 |
| 1073 | —139,8 |

$$\Delta H_{298}^0 = -203{,}0 \ \textit{ккал/моль}; \quad \Delta Z_{298}^0 = -184{,}7 \ \textit{ккал/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 = -61{,}6 \ \textit{ккал/град моль}, \quad S_{298}^0 = 20{,}0 \text{ э. ед.}$$

уравнение зависимости $\Delta Z_T^0 = f(T)$ для реакции (VII) может быть записано следующим образом:

$$\Delta Z^0 = -203000 + 61{,}6 - T\,(-0{,}574\, M_0 + 8{,}589 \cdot 10^{-3}\, M_1 + 1{,}35 \cdot 10^{-5} M_{-2}.) \quad (12)$$

3 табл. 4 представлены $\Delta Z^0$ реакции (V), вычисленные при различных емпературах по данному уравнению (12). Максимальная ошибка в вычислении $\Delta Z^0$ по указанному уравнению для температур опытов 873—1173° $K$ по сравнению с данным табл. 3 не превышает 0,6%.

## Выводы

1. Изучено равновесие восстановления низкотемпературной модификации $\alpha$-$WO_3$ в интервале температур 640—937° С.

2. Выяснено, что восстановление $\alpha$-$WO_3$ проходит в четыре стадии ерез промежуточные окислы состава

$$WO_{2,90};\quad WO_{2,72}\ \text{и}\ WO_2.$$

3. На основании опытных данных найдена температура перехода $WO_3 \rightarrow \beta$-$WO_3$ около 800° С.

4. Из опытных данных рассчитаны стандартные термодинамические арактеристики для низкотемпературной модификации

$$\Delta H^0_{298} = -203{,}0\ \textit{ккал/моль},\quad \Delta Z^0_{298} = 184{,}7\ \textit{ккал/моль},$$

$$\Delta S^0_{298} = 61{,}6\ \text{э. ед.},\ S^0_{298} = 20{,}0\ \text{э. ед.}$$

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 25.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Васильева, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, Ж. физ. химии, **31**, 682, 1957.
2. R. Ueda, T. Ichinokawa, Phys. Rev., **82**, 563, 1951.
3. A. Magneli, G. Andersson, **24**, 1988, 1952.
4. Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии, **25**, 305, 1951.
5. R. C. Griffis, J. Electrochem. Soc., **105**, 398, 1958.
6. А. В. Шашкина, Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии, **27**, 399, 1953.
7. P. Emmet, J. Shultz, J. Amer., Chem. Soc., **55**, 1376, 1933.
8. J. Chipman. Trans. Amer. Soc. Metals, **22**, 385, 1934.
9. S. Shozo, Phys. Rev., **91**, 1010, 1953.
10. М. И. Темкин, Л. А. Шварцман, Успехи химии, **17**, 259, 1948.

---

## THERMODYNAMIC STUDY OF THE REDUCTION OF TUNGSTEN TRIOXIDE BY HYDROGEN

***I. A. Vasil'eva, Ya. I. Gerasimov* and *O. P. Simanov*** *(Moscow)*

### Summary

An equlibrium study has been made of the reduction of the low temperature modiication of $WO_3\ \alpha$ over the temperature range 640—937° C. The reduction has been found proceed in four stages through intermediate oxides of the composition: $WO_{2.90}$, $WO_{2.72}$ d $WO_2$. On the basis of experimental results the transition temperature of $WO_3\ \alpha \rightarrow$ $WO_3\ \beta$ was found to be about 800° C. The standard thermodynamic characteristics r the low temperature modification were calculated from the experimental data; the vaes being:

$$\Delta H^0_{298} = 203.0\ \text{kcal /mole}$$

$$\Delta Z^0_{298} = -184.7\ \text{kcal / mole}$$

$$\Delta S^0_{298} = -61.6\ \text{e. u.}$$

$$S^0_{298} = 20.0\ \text{e. u.}$$

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# К ВЫЧИСЛЕНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДАННЫМ

*Р. И. Артым*

Как известно [1], расчет термодинамических функций идеальных газов сводится к вычислению статистической суммы по состояниям молекулы и ее производных по температуре. Для большинства молекул, находящихся в основном электронном состоянии, выполняется предположение о разделении энергии, и статистическая сумма по состояниям молекулы может быть представлена выражением:

$$Q = Q_n Q_{эл} Q_{vj}. \quad (1)$$

Здесь $Q_n$, $Q_{эл}$ и $O_{vj}$ — соответственно статистические суммы по состояниям поступательного движения, электронным состояниям, а также колебательно-вращательным состояниям. Вычисление $Q_n$ и $Q_{эл}$ не представляет труда. Наибольший интерес представляет вычисление статистической суммы по колебательно-вращательным состояниям. Обычное вычисление $Q_{vj}$ производится в предположении, что колебательные и вращательные квантовые числа не ограничены и в пределе могут быть устремлены к бесконечности. В настоящей работе предлагается метод вычисления колебательной суммы состояний, а также суммы, обусловленной колебательно-вращательным взаимодействием, для двух- и многоатомных молекул в предположении, что колебательные квантовые числа ограничены.

Для двухатомных молекул, находящихся в $^1\Sigma$-электронном состоянии, на основе разработанного метода произведено вычисление статистической суммы по колебательно-вращательным состояниям в предположении, что колебательное и вращательное квантовые числа ограничены, и приведены выражения для расчета термодинамических функций.

Метод вычисления колебательной суммы состояний с учетом взаимодействия между вращением и колебаниями. Статистическая сумма по колебательным состояниям двухатомной молекулы после разложения в ряд множителя

$$\exp\left[-\frac{hc}{kT}(\omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \ldots)\right]$$

по соответствующим степеням колебател ного квантового числа и перемножения полученного многочлена с членами, учитывающими взаимодействие между вращением и колебаниями, может быть представлена следующим образом:

$$Q(v) = \sum_v e^{-hc\omega_0 v/kT}(P_0 + P_1 v + P_2 v^2 + P_3 v^3 + \ldots).$$

Аналогичным образом может быть представлена и статистическая сумма по колебательным состояниям многоатомной молекулы с учетом взаимодействия между вращением и колебаниями:

$$Q(v_1, v_2, \ldots, v_k) = \sum_{v_1, \ldots, v_k} e^{-hc\Sigma\omega_{0k} v_k/kT}(P + \Sigma P_i v_i + \Sigma P_{ii} v_i^2 + \\ + \Sigma P_{ij} v_i v_j + \Sigma P_{iii} v_i^3 + \Sigma P_{iij} v_i^2 v_j + \Sigma P_{ijk} v_i v_j v_k + \ldots).$$

Как видно, в обоих случаях вычисление $Q(v)$ сводится к вычислению сумм вида:

$$\sum_v e^{-hc\omega_0 v/kT}, \ \sum_v v e^{-hc\omega_0 v/kT}, \ \sum_v v^2 e^{-hc\omega_0 v/kT}, \ldots, \sum_v v^n e^{-hc\omega_0 v/kT}. \qquad (2)$$

Рассмотрим вычисление последних сумм в предположении, что колебательное квантовое число не ограничено. Как известно, такая задача решена Касселем [2, 3]. Однако в настоящей работе получены более удобные для расчетов выражения сумм (2) и установлены формулы связи между коэффициентами последовательного ряда сумм (2).

Введем обозначения

$$\frac{hc\omega_0}{kT} = u, \quad r = e^{-u}, \quad s = \frac{1}{1-r}. \qquad (3)$$

Сумма $\sum_{v=0}^{\infty} e^{-uv}$ представляет собой бесконечно убывающую геометрическую прогрессию. Следовательно,

$$\sum_{v=0}^{\infty} e^{-uv} = s. \qquad (4)$$

Производя последовательное дифференцирование ряда (4) и последующее изменение знака на обратный, получим формулы суммирования:

$$\sum_{v=0}^{\infty} v e^{-uv} = sf, \quad \sum_{v=0}^{\infty} v^2 e^{-uv} = sf^2, \quad \sum_{v=0}^{\infty} v^3 e^{-uv} = sf^3,$$
$$\sum_{v=0}^{\infty} v^4 e^{-uv} = sf^4, \ldots, \quad \sum_{v\ 0}^{\infty} v^n e^{-uv} = sf^n,$$

где функции $f^i$ представляют собой символическое обозначение суммы соответствующего $i$-го ряда и определяются уравнениями:

$$f = 1\cdot 1!\ rs, \quad f^2 = 1\cdot 1!\ rs + 1\cdot 2!\ r^2s^2, \quad f^3 = 1\cdot 1!\ rs + 3\cdot 2!\ r^2s^2 +$$
$$+ 1\cdot 3!\ r^3s^3, \quad f^4 = 1\cdot 1!\ rs + 7\cdot 2!\ r^2s^2 + 6\cdot 3!\ r^3s^3 + 1\cdot 4!\ r^4s^4, \ldots, \qquad (5)$$
$$f^n = a_{1n}\cdot 1!\ rs + \sum_{k=2}^{k=n-1} a_{kn} k!\ r^k s^k + a_{nn} n! r^n s^n.$$

Здесь все

$$a_{1n} = a_{nn} = 1, \qquad (6)$$

а все последующие коэффициенты связаны между собой формулами приведения:

$$a_{kn} = k a_{k\,(n-1)} + a_{(k-1)\,(n-1)}. \qquad (7)$$

Используя (6) и (7), можно получить общее выражение для $a_{kn}$ в зависимости от $k$ и $n$:

$$a_{kn} = k^l a_{kk} + k^{l-1}\cdot a_{(k-1)\,k} + k^{l-2} a_{(k-1)\,(k+1)} +$$
$$+ k^{l-3}\cdot a_{(k-1)\,(k+2)} + \ldots + k^{l-m}\cdot a_{(k-1)\,(k-m+1)} + \ldots + a_{(k-1)\,(n-1)}, \qquad (8)$$

где

$$l = n - k,$$

а коэффициенты $a_{(k-1)\,(k-m+1)}$ определяются выражениями:

$$a_{(k-1)\,k} = \sum_{m=1}^{k-2} (k-m) + 1,$$

$$a_{(k-1)\,(k+1)} = \sum_{m=1}^{k} (k-m)\left[\sum_{m}^{k-2} (k-m) + 1\right].$$

Последнее равенство можно символически записать

$$a_{(k-1)(k+1)} = \sum_{m=1}^{k} (k-m)\, a_{(k-1)\, k}.$$

Тогда

$$a_{(k-1)(k+2)} = \sum_{m=1}^{k} (k-m) \cdot a_{(k-1)\,(k+1)},$$

$$a_{(k-1)\,(k+n+1)} = \sum_{m=1}^{k} (k-m) \cdot a_{(k-1)\,(k+n)}.$$

Следует отметить, что определенными уравнениями (5) функциями $f^i$ мы будем пользоваться везде при дальнейшем изложении.

Однако в действительности, как указано выше, колебательное квантовое число ограничено и не может принимать бесконечно большие значения. Поэтому практически представляет интерес вычисление сумм (2) при условии, что предельное значение колебательного квантового числа равно $v_m$. Тогда

$$\sum_{v=0}^{v_m} e^{-uv} = s\,(1 - r^{v_m+1}).$$

Так как $v_m$ всегда много больше единицы, то последнее равенство с пре небрежимо малой погрешностью можно переписать

$$\sum_{v=0}^{v_m} e^{-uv} = s\,(1 - r^{v_m}). \qquad (9)$$

Производя последовательное дифференцирование ряда (9) и меняя у полученного выражения после каждой операции дифференцирования знак на обратный, получим следующие формулы суммирования:

$$\sum_{v=0}^{v_m} ve^{-uv} = sf - sr^{v_m}(v_m + f), \quad \sum_{v=0}^{v_m} v^2e^{-uv} = sf^2 - sr^{v_m}(v_m + f)^2 =$$

$$= sf^2 - sr^{v_m}(v_m^2 + 2v_mf + f^2), \quad \sum_{v=0}^{v_m} v^3e^{-uv} = sf^3 - sr^{v_m}(v_m + f)^3 =$$

$$= sf^3 - sr^{v_m}(v_m^3 + 3v_m^2f + 3v_mf^2 + f^3), \quad \sum_{v=0}^{v_m} v^4e^{-uv} =$$

$$= sf^4 - sr^{v_m}(v_m + f)^4 = sf^4 - sr^{v_m}(v_m^4 + 4v_m^3f + 6v_m^2f^2 + 4v_mf^3 + f^4), \ldots$$

$$\ldots, \sum_{v=0}^{v_m} v^ne^{-uv} = sf^n - sr^{v_m}(v_m + f)^n = sf^n - sr^{v_m}\Big(v_m^n + nv_m^{n-1}f +$$

$$+ \frac{n(n-1)}{2!}v_m^{n-2}f^2 + \ldots + \frac{n(n-1)\ldots(n-m+1)}{m!}v_m^{n-m}f^m + \ldots + f^n\Big), \quad (10)$$

где $f, f^2, \ldots, f^n$ определяются формулами (5).

Применим полученные результаты к вычислению статистической сумм по колебательным состояним двухатомной молекулы $Q_v$.

Вычисление $Q_v$. Колебательная энергия двухатомной молекулы редставляется уравнением:

$$G(v) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 - \omega_e z_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^4 + \ldots \quad (11)$$

Преобразуем это уравнение к виду:

$$G_0(v) = G(v) - G(0) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 - \omega_0 z_0 v^4 + \ldots, \quad (12)$$

где

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e - \frac{1}{2}\omega_e z_e + \ldots,$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{3}{2}\omega_e y_e + \frac{3}{2}\omega_e z_e + \ldots,$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e - 2\omega_e z_e + \ldots,$$

$$\omega_0 z_0 = \omega_e z_e - \ldots$$

Статистическая сумма по колебательным состояниям равна

$$Q_v = \sum_{v=0}^{v_m} \exp\left\{-\frac{hc}{kT}(\omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 - \omega_0 z_0 v^4 \ldots)\right\}. \quad (13)$$

Используя обозначения (3) и разлагая $\exp\{ux_0v^2 - uy_0v^3 + uz_0v^4 - \ldots\}$ в ряд Маклорена, преобразуем (13) к виду:

$$Q_v = \sum_{v=0}^{v_m} e^{-uv}\left(1 + ux_0v^2 + \frac{1}{2!}u^2x_0^2v^4 + \ldots + \frac{1}{2n!}u^{2n}x_0^{2n}v^{4n}\right) \times$$
$$\times\left(1 - uy_0v^3 + \frac{1}{2!}u^2y_0^2v^6 - \ldots + \frac{1}{2m!}u^{2m}y_0^{2m}v^{6m}\right) \times$$
$$\times\left(1 + uz_0v^4 + \frac{1}{2!}u^2z_0^2v^8 + \ldots + \frac{1}{2l!}u^{2l}z_0^{2l}v^{8l}\right). \quad (14)$$

Для вычисления (14) воспользуемся формулами (10), тогда получим

$$Q_v = s\left\{(1 - r^{v_m}) + ux_0\left[f^2 - r^{v_m}(v_m^2 + 2v_m f + f^2)\right] -\right.$$
$$- uy_0\left[f^3 - r^{v_m}(v_m^3 + 3v_m^2 f + 3v_m f^2 + f^3)\right] +$$
$$+ \left(\frac{1}{2}u^2x_0^2 + uz_0\right)\left[f^4 - r^{v_m}(v_m^4 + 4v_m^3 f + 6v_m^2 f^2 + 4v_m f^3 + f^4)\right] -$$
$$- ux_0y_0\left[f^5 - r^{v_m}(v_m^5 + 5v_m^4 f + 10v_m^3 f^2 + 10v_m^2 f^3 + 5v_m f^4 + f^5)\right] + \ldots$$
$$\left.\ldots + \frac{1}{2n!\,2m!\,2l!}u^{2(n+m+l)}x_0^{2n}y_0^{2m}z_0^{2l}\left[f^{2(2n+3m+4l)} - r^{v_m}(v_m + f)^{2(2n+3m+4l)}\right]\right\}. \quad (15)$$

Произведя перегруппировку членов, преобразуем (15) к виду:

$$Q_v = s\left\{Q^{\infty}_{\text{ангар}} - r^{v_m}\left[\left(1 + ux_0v_m^2 + \ldots + \frac{1}{2n!}u^{2n}x_0^{2n}v_m^{4n}\right) \times\right.\right.$$
$$\times\left(1 - uy_0v_m^3 + \ldots + \frac{1}{2m!}u^{2m}y_0^{2m}v_m^{6m}\right)\left(1 + uz_0v_m^4 + \ldots + \frac{1}{2e!}u^{2l}z_0^{2l}v_m^{8l}\right) +$$
$$+ ux_0f^2\left(1 + ux_0v_m^2 + \ldots + \frac{1}{(2n-1)!}u^{2n-1}x_0^{2n-1}v_m^{4n-2}\right) \times$$
$$\times\left(1 - uy_0v_m^3 + \ldots + \frac{1}{2m!}u^{2m}y_0^{2m}v_m^{6m}\right)\left(1 + uz_0v_m^4 + \ldots + \frac{1}{2e!}u^{2l}z_0^{2l}v_m^{8l}\right) -$$
$$- uy_0f^3\left(1 + ux_0v_m^2 + \ldots + \frac{1}{2n!}u^{2n}x_0^{2n}v_m^{4n}\right) \times$$

$$\times\left(1-uy_0v_m^3+\ldots+\frac{(-1)^{2m-1}}{(2m-1)!}u^{2m-1}y_0^{2m-1}v_m^{6m-3}\right)\times$$

$$\times\left(1+uz_0v_m^4+\ldots+\frac{1}{2l!}u^{2l}z_0^{2l}v_m^{8l}\right)+uz_0f^4\left(1+ux_0v_m^2+\ldots+\frac{1}{2n!}u^{2n}x_0^{2n}v_m^{4n}\right)\times$$

$$\times\left(1-uy_0v_m^3+\ldots+\frac{1}{2m!}u^{2m}y_0^{2m}v_m^{6m}\right)\times$$

$$\times\left(1+uz_0v_m^4+\ldots+\frac{1}{(2l-1)!}u^{2l-1}z_0^{2l-1}v_m^{8l-4}\right)+\ldots$$

$$\ldots+\frac{(-1)^m}{n!\,m!\,l!}u^{n+m+l}x_0^ny_0^mz_0^l\cdot f^{2n+3m+4l}\times\left(1+ux_0v_m^2+\ldots+\frac{1}{n!}u^nx_0^nv_m^{2n}\right)\times$$

$$\times\left(1-uy_0v_m^3+\ldots+\frac{(-1)^m}{m!}u^my_0^mv_m^{3m}\right)\times$$

$$\times\left(1+uz_0v_m^4+\ldots+\frac{1}{l!}u^lz_0^lv_m^{4l}\right)\Big]\Big\}-\Delta Q(v_m). \quad (16)$$

В (16) приняты следующие обозначения:

$$Q_{\text{ангар}}^{\infty}=1+ux_0f^2-uy_0f^3+\left(\frac{1}{2}u^2x_0^2+uz_0\right)f^4-ux_0y_0f^5+\ldots$$
$$+\ldots\frac{(-1)^m}{n!\,m!\,l!}u^{n+m+l}x_0^ny_0^mz_0^l\cdot f^{2n+3m+4l} \quad (17)$$

$$\Delta Q(v_m)=sr^{v_m}\Big\{2ux_0f-3uy_0(v_m^2f+v_mf^2)+2u^2x_0^2(v_m^3f+v_m^2f^2+v_mf^3)+$$
$$+2uz_0(2v_m^3f+3v_m^2f^2+2v_mf^3)-ux_0y_0(5v_m^4f+9v_m^3f^2+9v_m^2f^3+5v_mf_4)+\ldots$$
$$\ldots+\frac{1}{2n!\,2m!\,2l!}u^{2(n+m+l)}x_0^{2n}y_0^{2m}z^{2l}\times$$
$$\times\Big[\sum_{\substack{i=1\\k=2(2n+3m+4l)}}^{k-1}\frac{k(k-1)\ldots(k-i+1)}{i!}v_m^{k-i}\cdot f^i-$$
$$-\sum_{\substack{i=2\\k=2n+3m+4l}}^{k-2}v_m^{k-i}\cdot f^i\sum_i\frac{n!}{n_1!\,n_2!}\frac{m!}{m_1!\,m_2!}\frac{l!}{l_1!\,l_2!}\Big]\Big\}. \quad (18)$$

В (18) в слагаемых вида $\frac{n!}{n_1!\,n_2!}\frac{m!}{m_1!\,m_2!}\frac{l!}{l_1!\,l!_2}$ величины $n_1$ и $n_2$, $m_1$ и $m_2$, $l_1$ и $l_2$ являются произвольными целыми числами или нулями, суммы которых соответственно равны $n$, $m$ и $l$. Символ $\Sigma$ означает, что из числа всевозможных слагаемых вида $\frac{n!}{n_1!\,n_2!}\frac{m!}{m_1!\,m_2!}\frac{l!}{l_1!\,l_2!}$ должны быть взяты те, которые удовлетворяют условию $i=2n+3m+4l$.

Значения $n$, $m$, $l$ выберем такими, чтобы всегда с любой наперед заданной точностью выполнялось равенство:

$$e^{-hcG_0(v_m)/kT}=r^{v_m}\left(1+ux_0v_m^2+\ldots+\frac{1}{2n!}u^{2n}x_0^{2n}v_m^{4n}\right)\times$$
$$\times\left(1-uy_0v_m^3+\ldots+\frac{1}{2m!}u^{2m}y_0^{2m}v_m^{6m}\right)\left(1+uz_0v_m^4+\ldots+\frac{1}{2l!}u^{2l}z_0^{2l}v_m^{8l}\right)=$$
$$=r^{v_m}\left(1+ux_0v_m^2+\ldots+\frac{1}{(2n-1)!}u^{2n-1}x_0^{2n-1}v_m^{4n-2}\right)\times$$
$$\times\left(1-uy_0v_m^3+\ldots+\frac{1}{2m!}u^{2m}y_0^{2m}v_m^{6m}\right)\left(1+uz_0v_m^4+\ldots+\frac{1}{2l!}u^{2l}z_0^{2l}v_m^{8l}\right)\approx\ldots$$
$$\ldots\approx r^{v_m}\left(1+ux_0v_m^2+\ldots+\frac{1}{n!}u^nx_0^nv_m^{2n}\right)\times$$
$$\times\left(1-uy_0v_m^3+\ldots+\frac{(-1)^m}{m!}u^my_0^mv_m^{3m}\right)\left(1+uz_0v_m^4+\ldots+\frac{1}{l!}u^lz_0^lv_m^{l}\right). \quad (19)$$

Учитывая равенство (19), перепишем (16) следующим образом:

$$Q_v = Q_v^\infty - Q_v^\infty e^{-hcG_0(v_m)/kT} - \Delta Q(v_m), \tag{20}$$

$$Q_v^\infty = sQ_{\text{ангар}}^\infty. \tag{21}$$

В (21) $s$ и $Q_{\text{ангар}}^\infty$ представляют собой колебательную сумму по состояниям гармонического осциллятора и поправку, обусловленную негармоничностью колебаний. В (21) $s$ и $Q_{\text{ангар}}^\infty$ вычислены в предположении, что $\to \infty$.

Пренебрегая в (20) величиной $\Delta Q(v_m)$ по сравнению с $\exp[-hcG_0(v_m)/kT]$, окончательно получим

$$Q_v = Q_v^\infty (1 - e^{-hcG_0(v_m)/kT}), \tag{22}$$

сь $v_m$ определяется из условия:

$$G(v_m) = D_0, \tag{23}$$

$D_0$ — энергия диссоциации молекулы.

Приближенную оценку погрешности, допущенной нами при выводе ), можно произвести, подставляя в (18) значение

$$v_m = \frac{\omega_0}{2\omega_0 x_0}, \tag{24}$$

ученное в результате решения уравнения $dG_0(v)/dv = 0$, в котором $v$) полагалось двучленом второй степени.

Вычисление статистической суммы по вращательным состояниям двухатомной молекулы. Вращательная энергия двухатомных молекул, находящихся в $^1\Sigma$-электрон- состоянии, выражается формулой:

$$F_v(j) = B_v j(j+1) - D_v j^2 (j+1)^2 + F_v j^3 (j+1)^3 - \ldots \tag{25}$$

Статистическая сумма по вращательным состояниям равна:

$$Q_j = \sum_{j=0}^{j_m} (2j+1) \exp\left\{-\frac{hc}{kT}[B_v j(j+1) - D_v j^2 (j+1)^2 + F_v j^3 (j+1)^3 - \ldots]\right\}. \tag{26}$$

Для приближенного вычисления $Q_j$ воспользуемся формулой Эйлера

$$\sum_{x=a}^{b} f(x) = \int_a^b f(x)\,dx + \frac{1}{2}[f(a)+f(b)] + \frac{1}{12}[f'(b)-f'(a)] - \frac{1}{720}[f'''(b) - f'''(a)] + \ldots \tag{27}$$

Используя обозначения

$$q_v = \frac{kT}{hcB_v},\ \delta_v = \frac{hcD_v}{kT},\ \varphi_v = \frac{hcF_v}{kT},\ y = \frac{1}{q_v} j(j+1) \tag{28}$$

разлагая $\exp\{hc[D_v j^2(j+1)^2 - F_v j^3(j+1)^3]/kT\}$ в ряд Маклоре- получим

$$I_v = \int_0^{j_m} (2j+1) e^{-hcF_v(j)/kT} dj = q_v \int_0^{y_m} e^{-y}\left(1 + \delta_v q_v^2 y^2 + \frac{1}{2!}\delta_v^2 q_v^4 y^4 + \ldots + \frac{1}{2n!}\delta_v^{2n} q_v^{4n} y^{4n}\right)\left(1 - \varphi_v q_v^3 y^3 + \frac{1}{2!}\varphi_v^2 q_v^6 y^6 - \ldots + \frac{1}{2m!}\varphi_v^{2m} q_v^{6m} y^{6m}\right) dy \tag{29}$$

Для вычисления интеграла воспользуемся формулой

$$\int y^n e^{-y} dy = -e^{-y} \sum_{i=0}^{n} \frac{n!}{(n-i)!} y^{n-i},$$

тогда получим

$$I_v = q_v \Big\{(1 - e^{-y_m}) + \delta_v q_v^2 [2 - e^{-y_m}(y_m^2 + 2y_m + 2)] -$$
$$- \varphi_v q_v^3 [6 - e^{-y_m}(y_m^3 + 3y_m^2 + 6y_m + 6)] +$$
$$+ \frac{1}{2} \delta_v^2 q_v^4 [24 - e^{-y_m}(y_m^4 + 4y_m^3 + 12y_m^2 + 24y_m + 24)] -$$
$$- \delta_v \varphi_v q_v^5 [120 - e^{-y_m}(y_m^5 + 5y_m^4 + 20y_m^3 + 60y_m^2 + 120y_m + 120)] + \ldots$$
$$\ldots + \frac{1}{2n!2m!} \delta_v^{2n} \varphi_v^{2m} q_v^{4n+6m} \Big[(4n + 6m)! - e^{-y_m} \sum_{i=0}^{k=4n+6m} \frac{k!}{(k-i)!} y_m^{k-i}\Big]\Big\}. \quad (30)$$

Произведя перегруппировку членов, преобразуем (30) к виду:

$$I_v = q_v \Big\{a_v - e^{-y_m} \Big[\Big(1 + \delta_v q_v^2 y_m^2 + \ldots + \frac{1}{2n!} \delta_v^{2n} q_v^{4n} y_m^{4n}\Big)\Big(1 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 + \ldots$$
$$\ldots + \frac{1}{2m!} \varphi_v^{2m} q_v^{6m} y_m^{6m}\Big) + 2\delta_v q_v^2 \Big(1 + \delta_v q_v^2 y_m^2 + \ldots$$
$$\ldots + \frac{1}{(2n-1)} \delta_v^{2n-1} q_v^{4n-2} y_m^{4n-2}\Big)\Big(1 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 + \ldots + \frac{1}{2m!} \varphi_v^{2m} q_v^{6m} y_m^{6m}\Big) -$$
$$- 6\varphi_v q_v^3 \Big(1 + \delta_v q_v^2 y_m^2 + \ldots + \frac{1}{2n!} \delta_v^{2n} q_v^{4n} y_m^{4n}\Big)\Big(1 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 + \ldots$$
$$\ldots + \frac{(-1)^{2m-1}}{(2m-1)!} \varphi_v^{2m-1} q_v^{6m-3} y_m^{6m-3}\Big) + \ldots$$
$$\ldots + \frac{(-1)^m}{n!m!} (2n + 3m)! \delta_v^n \varphi_v^m q_v^{2n+3m} \Big(1 + \delta_v q_v^2 y_m^2 + \ldots + \frac{1}{n!} \delta_v^n q_v^{2n} y_m^{2n}\Big) \times$$
$$\times \Big(1 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 + \ldots + \frac{(-1)^m}{m!} \varphi_v^m q_v^{3m} y_m^{3m}\Big)\Big]\Big\} - \Delta I_v(y_m). \quad (31)$$

В (31) приняты следующие обозначения:

$$a_v = 1 + 2\delta_v q_v^2 - 6\varphi_v q_v^3 + 12\delta_v^2 q_v^4 - 120\delta_v \varphi_v q_v^5 + \ldots$$
$$\ldots + \frac{(-1)^m}{n!m!} (2n + 3m)! \delta_v^n \varphi_v^m q_v^{2n+3m}, \quad (32)$$

$$\Delta I_v(y_m) = q_v \cdot e^{-y_m} \Big[2\delta_v q_v^2 y_m - 3\varphi_v q_v^3 (y_m^2 + 2y_m) +$$
$$+ 2\delta_v^2 q_v^4 (y_m^3 + 2y_m^2 + 12y_m) - \delta_v \varphi_v q_v^5 (5y_m^4 + 18y_m^3 +$$
$$+ 54y_m^2 + 120y_m) + \ldots + \frac{1}{2n!3m!} \delta_v^{2n} \varphi_v^{3m} q_v^{4n+6m} \times$$
$$\times \Big( \sum_{\substack{i=1 \\ k=4n+6m}}^{k-1} \frac{k!}{(k-i)!} y_m^{k-i} - \sum_{\substack{i=2 \\ k=2n+3m}}^{k-2} i! y_m^{k-i} \sum_i \frac{n!}{n_1!n_2!} \frac{m!}{m_1!m_2!}\Big)\Big], \quad (33)$$

где символ $\sum_i$ означает, что из числа всевозможных слагаемых вида $\frac{n!}{n_1!n_2!} \frac{m!}{m_1!m_2!}$ должны быть взяты те, которые удовлетворяют условию $i = 2n + 3m$.

Значения $n$ и $m$ выберем такими, чтобы всегда с любой наперед задан-[й] точностью выполнялось равенство:

$$e^{-hcF_v(y_m)/kT} = e^{-y_m}\left(1 + \delta_v q_v^2 y_m^2 + \ldots + \frac{1}{2n!}\delta_v^{2n} q_v^{4n} y_m^{4n}\right) \times$$
$$\times\left(1 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 + \ldots + \frac{1}{2m!}\varphi_v^{2m} q_v^{6m} y_m^{6m}\right) =$$
$$= e^{-y_m}\left(1 + \delta_v q_v^2 y_m^2 + \ldots + \frac{1}{(2n-1)!}\delta_v^{2n-1} q_v^{4n-2} y_m^{4n-2}\right)\left(1 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 + \ldots + \right.$$
$$\left. + \ldots + \frac{1}{2m!}\varphi_v^{2m} q_v^{6m} y_m^{6m}\right) \approx \ldots \approx e^{-y_m}\left(1 + \delta_v q_v^2 y_m^2 + \ldots + \frac{1}{n!}\delta_v^n q_v^{2n} y_m^{2n}\right) \times$$
$$\times\left(1 - \varphi_v q_v^3 y_m^3 + \ldots + \frac{(-1)^m}{m!}\varphi_v^m q_v^{3m} y_m^{3m}\right). \quad (34)$$

Дополнительные члены в формуле Эйлера дают

$$\frac{1}{3} + \frac{1}{15q_v} - \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{15q_v}\right) e^{-hcF_v(y_m)/kT} - \delta(y_m). \quad (35)$$

Учитывая равенство (34), а также вклад в $Q_j$, обусловленный допол-[нит]ельными членами в формуле Эйлера согласно (35), для статистической [су]ммы по вращательным состояниям получим выражение:

$$Q_j = Q_j^\infty - Q_j^\infty e^{-hcF_v(y_m)/kT} - \Delta I_v(y_m) - \delta(y_m), \quad (36)$$

$$Q_j^\infty = q_v\left(1 + \frac{1}{3q_v} + \frac{1}{15q_v^2} + d_v + 3d_v^2 - f_v - 10d_v f_v + \ldots\right.$$
$$\left.\ldots + (-1)^m \frac{(2n+3m)!}{2^n 6^m n! m!} d_v^n f_v^m\right). \quad (37)$$

В (37) приняты следующие обозначения:

$$d_v = 2\delta_v q_v^2, \; f_v = 6\varphi_v q_v^3.$$

Пренебрегая в (36) величинами $\Delta I_v(y_m)$ и $\delta(y_m)$ по сравнению [с] $Q_j^\infty \exp[-hcF_v(y_m)/kT]$, окончательно получим

$$Q_j = Q_j^\infty(1 - e^{-hcF_v(j_m)/kT}). \quad (38)$$

Как видно, формула (38) подобна по виду формуле (22) для $Q_v$, полу-[чен]ной другим методом. Ранее Б. И. Броунштейном [4] была получена [сле]дующая формула для $Q_j$:

$$Q_j = Q_j^\infty - q_v e^{-hcF_v(j_m)/kT}, \quad (39)$$

[и] также получено выражение для общего члена в формуле (37). Как [вид]но, формула (39) содержится в (38), как частный случай.

Величина $j_m$ определяется равенством

$$G_0(v) + F_v(j_m) = D_0. \quad (40)$$

[Учи]тывая это равенство, выражение (38) можно переписать следующим [об]разом:

$$Q_j = Q_j^\infty(1 - e^{-hc[D_0 - G_0(v)]/kT}). \quad (41)$$

[В]ычисление $Q_{vj}$. Статистическая сумма по колебательно-враща-[тел]ным состояниям двухатомной молекулы равна:

$$Q_{vj} = \sum_{v=0}^{v_m} e^{-hcG_0(v)/kT} \sum_{j=0}^{j_m} (2j+1)\, e^{-hcF_v(j)/kT}. \quad (42)$$

Полагая

$$q_v a_v = q_0 a_0 \left(1 + \sum_{k=1}^{n} \beta_k v^k\right) \tag{43}$$

и используя изложенный выше метод, получим

$$Q_{vj} = Q_v^\infty \cdot Q_{\text{вр}}^\infty Q_{\text{вз}}^\infty \left(1 - e^{-hcD_0/kT}\right) - Q_{\text{вр}}^\infty \sum_{v=0}^{v_m} \left(1 + \sum_{k=1}^{n} \beta_k v^k\right) e^{-hcD_0/kT}, \tag{44}$$

где $Q_v^\infty$ определяется по формуле (21), $Q_{\text{вр}}^\infty$ равно

$$Q_{\text{вр}}^\infty = q_0 a_0 \tag{45}$$

и определяется по формуле (37), в которой для вычисления $Q_{\text{вр}}^\infty$ нужно положить $q_v = q_0$ и $a_v = a_0 \cdot Q_{\text{вз}}^\infty$ равно

$$Q_{\text{вз}}^\infty = \left(1 + \sum_{k=1}^{n} \beta_k f^k\right). \tag{46}$$

Так как вклад в $Q_{vj}$, обусловленный вторым членом в (44), мал, то для определения $\sum_{v=0}^{v_m} \left(1 + \sum_{k=1}^{n} \beta_k v^k\right)$ можно воспользоваться приближенным значением $v_m$ в соответствии с формулой (24).

Если аппроксимация $q_v a_v$ осуществляется по методу Гордона и Барнеса [5], то в (46) сумма $\sum_{k=3}^{n} \beta_k f^k = 0$, а значения оставшихся коэффициентов должны быть определены из уравнения

$$q_v = q_0 (1 + \beta_1 v + \beta_2 v^2).$$

Задача определения $\sum_{v=0}^{v_m} \left(1 + \sum_{k=1}^{n} \beta_k v^k\right)$ при известном значении $v_m$ не является сложной. Соответствующее выражение для случая аппроксимации $q_v$ по методу Гордона и Барнеса дано в работе [4].

Приведем формулы для расчета термодинамических функций двухатомных идеальных газов: свободной энергии, энтальпии, энтропии и теплоемкости.

$$\frac{F - E_0}{RT} = -\ln Q_{vj}^\infty - \ln a; \tag{47}$$

$$\frac{H - E_0}{RT} = \frac{H^\infty}{RT} - \frac{1}{a}\left[(1 + b)\left(\frac{hcD_0}{kT}\right) - \frac{(H^\infty - H_{\text{вр}}^\infty)}{RT} b\right] e^{-hcD_0/kT}; \tag{48}$$

$$\frac{S}{R} = \frac{S^\infty}{R} - \frac{1}{a}\left[(1 + b)\left(\frac{hcD_0}{kT}\right) - \frac{(H^\infty - H_{\text{вр}}^\infty)}{RT} b\right] e^{-hcD_0/kT} + \ln a; \tag{49}$$

$$\frac{_v}{R} = \frac{C_v^\infty}{R} - \frac{1}{a}\left\{(1 + b)\left(\frac{hcD_0}{kT}\right)^2 - \frac{(C_v^\infty - C_{\text{вр}}^\infty)}{R} b - \right.$$
$$\left. - \frac{(H^\infty - H_{\text{вр}}^\infty)}{RT}\left[2\left(\frac{hcD_0}{kT}\right) - \frac{(H^\infty - H_{\text{вр}}^\infty)}{RT} b\right]\right\} e^{-hcD_0/kT} -$$
$$- \frac{1}{a^2}\left[(1 + b)\left(\frac{hcD_0}{kT}\right) - \frac{(H^\infty - H_{\text{вр}}^\infty)}{RT} b\right] e^{-2hcD_0/kT}. \tag{50}$$

В формулах (47) — (50) приняты следующие обозначения

$$Q_{vj}^{\infty} = Q_v^{\infty} Q_{\text{вр}}^{\infty} Q_{\text{вз}}^{\infty},$$

$$a = 1 - (1 + b) e^{-hcD_0/kT}, \qquad b = \frac{Q_{\text{вр}}^{\infty} \sum\limits_{v=0}^{v_m} \left(1 + \sum\limits_{k=1}^{n} \beta_k v^k\right)}{Q_{vj}^{\infty}}. \tag{51}$$

Величины $H^{\infty}$, $S^{\infty}$ и $C_v^{\infty}$ означают соответствующие термодинамические функции, вычисленные в предположении, что колебательные и вращательные квантовые числа не ограничены. Необходимые для их вычисления первая и вторая производные от $Q_{vj}^{\infty}$ по температуре вследствие простого вида функций $f$ определяются легко, и поэтому соответствующие выражения здесь не приводятся.

Если расчет термодинамических функций производится в приближении гармонического осциллятора и жесткого ротатора, но при условии, что колебательные и вращательные квантовые числа ограничены, то статистическая сумма $Q_{vj}^{\infty}$ будет равна $Q_{vj}^{\infty} = q_0 s$, а величины $H^{\infty}$, $S^{\infty}$ и $C_v^{\infty}$ в формулах (47) — (50) будут соответствующими термодинамическими функциями гармонического осциллятора и жесткого ротатора, вычисленными в предположении, что $v_m \to \infty$ и $j_m \to \infty$. Сумма $\sum\limits_{v=0}^{v_m} \left(1 + \sum\limits_{k=1}^{n} \beta_k v^k\right)$ в формулах (47) — (50) будет равна

$$\sum_{v=0}^{v_m} \left(1 + \sum_{k=1}^{n} \beta_k v^k\right) = 1 + \frac{D_0}{\omega_e}.$$

## Выводы

1. Разработан метод расчета статистической суммы по колебательным состояниям двух- и многоатомных молекул с учетом взаимодействия между вращением и колебаниями в предположении, что колебательные квантовые числа ограничены, и получены формулы суммирования.

2. Получены выражения для колебательной и вращательной статистических сумм двухатомной молекулы с учетом ограниченности колебательного и вращательного квантовых чисел.

3. Приведены расчетные формулы для определения термодинамических функций двухатомных молекул, в которых операция непосредственного суммирования по колебательному квантовому числу исключена полностью.

Всесоюзный электротехнический институт
Москва

Поступила
26.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, ГИТТЛ, М., 1956.
2. L. S. Kassel, J. Chem. Phys., 1, 576, 1933.
3. L. S. Kassel, Chem. Rev., 18, 277, 1936.
4. Б. И. Броунштейн. Ж. физ. химии, 31, 1606, 1957.
5. A. R. Gordon, C. Barnes, J. Chem. Phys., 1, 297, 1933.

## CALCULATION OF THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF IDEAL GASES FROM SPECTROSCOPIC DATA

***R. I. Artym*** *(Moscow)*

Summary

Formulas have been derived for summation of the statistical partition functions over the vibrational energy states of di- and multiatomic molecules, taking into account rotation-vibration interaction, under the assumption of $v \to v_m$ and $j \to j_m$.

Approximate formulas for the statistical vibration and rotation partition functions have been obtained with the condition $v \to v_m$ and $j \to j_m$.

Formulas for calculating the thermodynamic functions of ideal gases have been presented, in which direct summation of the vibration quantum number has been completely done away with.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СОЛЕЙ КАЛИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

*Н. А. Фигуровский, Т. А. Комарова и Ю. И. Романьков*

В аналитической практике широко распространены приемы осаждения веществ из горячих растворов с целью получения хорошо фильтрующихся осадков [1]. Во многих работах описано влияние температуры на дисперсность образующихся осадков [2, 3].

Влияние температуры проявляется и на других сторонах кристаллизационных процессов. Так, при повышении температуры сокращается индукционный период кристаллизации [3, 4] и изменяется форма образующихся кристаллов [3, 5]. С другой стороны, при повышении температуры становится менее значительным влияние добавок на кристаллизацию веществ ([5], стр. 43), тогда как скорость кристаллизации растет [5—8].

Температурный коэффициент, определяемый по Вант-Гоффу и равный двум для некоторых солей, как будто бы позволял рассматривать кристаллизацию как один из видов химических реакций. Однако для других солей установленные значения температурного коэффициента оказывались меньшими, отсюда делался вывод о диффузионном процессе как основном факторе, определяющем скорость кристаллизации [6—8].

В настоящем исследовании рассмотрено влияние температуры на скорость кристаллизации солей калия: хлористого, сернокислого, азотнокислого, хлорновато-, бромновато- и йодноватокислого.

Литературные данные, посвященные этому вопросу, немногочисленны. Основные выводы исследователей сводятся к тому, что с увеличением температуры и пересыщения скорость кристаллизации возрастает [4—9] в связи с уменьшением гидратации ионов, уменьшением работы образования зародышей [4, 8], увеличением скорости диффузии [8]. В некоторых работах были сделаны попытки объяснить особенности кристаллизации способностью солей образовывать пересыщенные растворы различной стабильности [9]. Имеются работы, указывающие на существование известного параллелизма между скоростью кристаллизации и теплотой растворения [10, 11], между растворимостью и величиной максимального переохлаждения растворов [12], между теплотой растворения и максимальным переохлаждением растворов [13, 14].

## Экспериментальная часть

Для приготовления пересыщенных растворов применялись химически чистые дважды перекристаллизованные соли (за исключением химически чистых $KBrO_3$ и $KJO_3$). Пересыщенные растворы готовились по методу Фишера [7] трех относительных пересыщений: $x_0 = 0,05$; $0,10$; $0,15$. Величина относительного пересыщения $x_0 = \frac{c_x - c_0}{c_0}$, где $c_x$ и $c_0$, соответственно, концентрация соли и ее растворимость при данной температуре.

Кристаллизация проводилась в помещенных в термостат сосудах с перемешиванием при пяти температурах в интервале от 0 до 40°. Перед началом опыта в пересыщенный раствор объемом 200 *мл* вводилась затравка из кристаллов одноименной соли весом 1 *г*.

Количество соли, выделившейся в процессе кристаллизации, определялось по изменению концентрации раствора весовым методом.

На рис. 1, 2 приведены кривые изменения концентрации растворов в процессе кристаллизации во времени для $KBrO_3$ и $KClO_3$. Для других солей получены кривые аналогичного вида. Во всех опытах вследствие большого количества вводимой затравки практически отсутствовал ин-

...ционный период, а максимальная скорость кристаллизации, измеря...я количеством соли, выделяющейся в течение одной минуты, дости...ась в течение первой минуты.

Значения максимальных скоростей кристаллизации $v$ были установ...ы графически на основании кинетических кривых и приведены в табл. 1.

Для всех исследованных солей с повышением температуры и пересыщения растворов максимальная скорость кристаллизации растет.

Сравнение максимальных скоростей кристаллизации исследованных

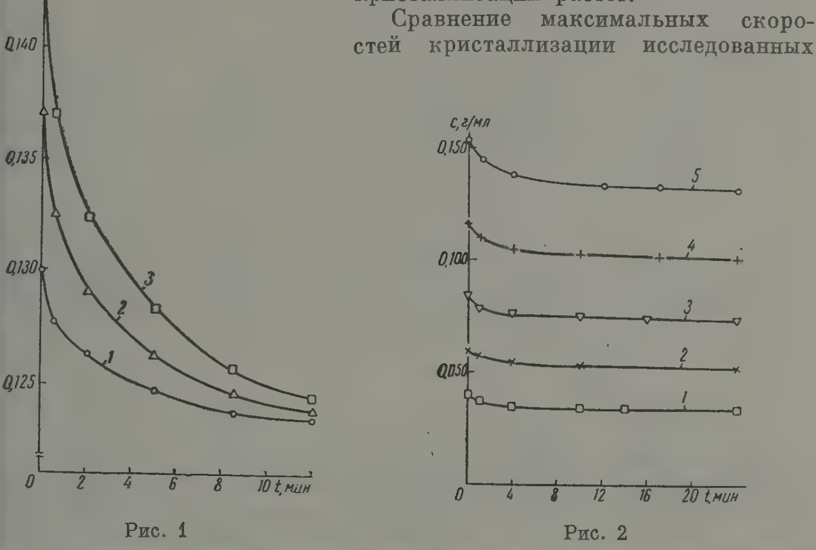



Рис. 1

Рис. 2

...ис. 1. Изменение концентрации растворов в процессе кристаллизации $KBrO_3$ ...ри 40°. *1* — исходное относительное пересыщение раствора $x_0$ — 0,05; *2* — $x_0$ — 0,10; *3* — $x_0 = 0,15$

...ис. 2. Изменение концентрации растворов в процессе кристаллизации $KClO_3$. ...сходное относительное пересыщение равно $x_0$ — 0,15. *1* — кристаллизация происходит при 0°; *2* — при 10°; *3* — при 20°; *4* — при 30°; *5* — при 40°

...ей калия при каждой температуре показывает, что не всегда макси...ьная скорость кристаллизации тем больше, чем больше растворимость. ..., при 0° растворимости $KBrO_3$ и $KClO_3$ различаются мало, а скорости — ...ительно; растворимости $KBrO_3$ и $KJO_3$ разнятся в полтора раза, ...орости кристаллизации близки. Скорость кристаллизаци $K_2SO_4$ прак...ески не зависит от пересыщения при 0°.

При 10, 20 и 30° максимальная скорость кристаллизации следует из...ению растворимости в ряду $KBrO_3 < KClO_3 < KJO_3 < K_2SO_4 < KNO_3 <$ ...$KCl$*, она оказывается меньше других солей лишь для $KJO_3$, что мо... быть объяснено разницей между кажущимся объемом $NO'_3$-иона в ...творе и в кристалле, причем первый объем в два с лишним раза мень... [15].

При 30 и 40° нам не удалось получить растворов KCl в исследуемом ...пазоне пересыщений вследствие того, что кристаллизация начиналась ...кий раз до достижения раствором температуры опыта. Экстраполируя, ...кно отметить, что и KCl выпадает из ряда растворимости, так как при ...и 40° KCl растворим менее $KNO_3$. Как видно из данных таблицы, на...льшие скорости кристаллизации показывают KCl и $KNO_3$.

* При 30° KCl менее растворим, чем $KNO_3$.

Таблица 1

**Изменение максимальных скоростей кристаллизации солей из растворов в зависимости от температуры и относительного пересыщения**

| t, °C | Максимальная скорость кристаллизации | | Г/мл мин, $x_0 = 0{,}15$ | t, °C | Максимальная скорость кристаллизации | | Г/мл ми $x_0 = 0{,}1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $x_0 = 0{,}05$ | $x_0 = 0{,}10$ | | | $x_0 = 0{,}05$ | $x_0 = 0{,}10$ | |
| | $KClO_3$ | | | | $KNO_3$ | | |
| 0 | 0,0012 | 0,0018 | 0,0022 | 0 | 0,0030 | 0,0044 | 0,0056 |
| 10 | 0,0014 | 0,0026 | 0,0033 | 10 | 0,0044 | 0,0068 | 0,0100 |
| 20 | 0,0021 | 0,0038 | 0,0053 | 20 | 0,0047 | 0,0079 | 0,0117 |
| 30 | 0,0024 | 0,0052 | 0,0070 | 30 | 0,0108 | 0,0126 | 0,0174 |
| 40 | 0,0030 | 0,0060 | 0,0077 | 40 | 0,0120 | 0,0160 | 0,0274 |
| | $KBrO_3$ | | | | $K_2SO_4$ | | |
| 0 | 0,00050 | 0,00085 | 0,0010 | 0 | 0,0018 | 0,0017 | 0,0018 |
| 10 | 0,00095 | 0,0017 | 0,0024 | 10 | 0,0018 | 0,0027 | 0,0056 |
| 20 | 0,0015 | 0,0032 | 0,0044 | 20 | 0,0020 | 0,0045 | 0,0057 |
| 30 | 0,0020 | 0,0034 | 0,0056 | 30 | 0,0023 | 0,0053 | 0,0070 |
| 40 | 0,0023 | 0,0044 | 0,0075 | 40 | 0,0025 | 0,0054 | 0,0078 |
| | $KJO_3$ | | | | KCl | | |
| 0 | 0,0005 | 0,0006 | 0,0013 | 0 | 0,0086 | 0,0168 | 0,0184 |
| 10 | 0,0007 | 0,0009 | 0,0015 | 10 | 0,0144 | 0,0210 | 0,0248 |
| 20 | 0,0012 | 0,0014 | 0,0020 | 20 | 0,0174 | 0,0230 | — |
| 30 | 0,0012 | 0,0021 | 0,0023 | | | | |
| 40 | 0,0014 | 0,0031 | 0,0055 | | | | |

Если принять $v$ солей при 0° за единицу и определить относительн увеличение максимальной скорости кристаллизации с температурой и п ресыщением, то наибольшее увеличение скорости наблюдается для KBr ($x_0 = 0{,}15$; скорость изменяется с температурой практически линей от 1 при 0° до 7,5 при 40°), в два раза меньшее увеличение наблюдает для $KClO_3$, тогда как для $KJO_3$ монотонное возрастание скорости кр сталлизации при $x_0 = 0{,}15$ до 30° сменяется резким возрастанием п переходе от 30 к 40° (именно в этом интервале смещается положение KJ в ряду растворимостей).

Для $KNO_3$ относительное увеличение скорости кристаллизации от к 40° равно 4 (при $x_0 = 0{,}05$) и 4,9 (при $x_0 = 0{,}15$).

Особое место занимает $K_2SO_4$. Для этой соли наблюдается практич ски не зависимая от пересыщения ($0{,}05 \leqslant x_0 \leqslant 0{,}15$) скорость криста лизации при 0°, незначительное увеличение скорости кристаллизации 0 до 40° для $x_0 = 0{,}05$ (до 1,4) и значительное возрастание скорости от 0 40° для $x_0 = 0{,}15$ по сравнению с $x_0 = 0{,}05$ (до 4,3 единиц).

По изменению максимальных скоростей кристаллизации изученн соли можно распределить по трем группам: к первой отнести $K_2S$ (рис. 3) и KCl, для них наибольшие изменения наблюдаются в интерва между 0 и 20°; ко второй группе солей относятся $KClO_3$ (рис. 4) и KBr для них в условиях опытов наблюдается линейный рост максимальн скоростей с температурой; к третьей группе солей принадлежат KN и $KJO_3$; для них больший рост скоростей кристаллизации наблюдает в интервале 20—40° при исходном относительном пересыщении $x_0 = 0,$ и $x_0 = 0{,}10$.

Величина относительного пересыщения [5] является недостаточной х рактеристикой при рассмотрении кристаллизации хорошо растворим

солей. В наших опытах при одинаковых относительных пересыщениях максимальные скорости кристаллизации значительно различались в зависимости от природы соли.

В пересыщенных растворах надо учитывать взаимодействие ионов друг с другом, ионов соли с молекулами воды, а также взаимодействие молекул воды между собой. С увеличением концентрации соли взаимодействие

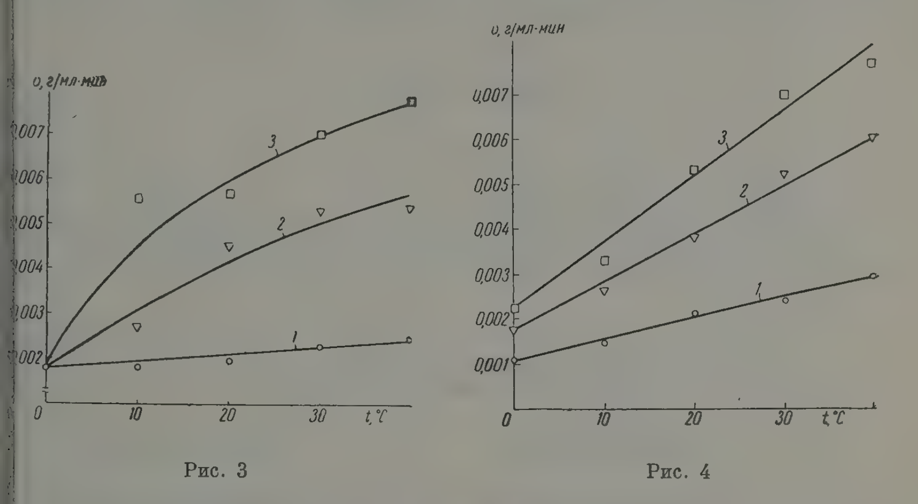



Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Изменение максимальных скоростей кристаллизации $K_2SO_4$ с температурой: *1* — исходное относительное пересыщение $x_0$ — 0,05; *2* — $x_0$ = 0,10; *3* — $x_0$ = 0,15

Рис. 4. Изменение максимальных скоростей кристаллизации $KClO_3$ с температурой: *1* — исходное относительное пересыщение $x_0$ — 0,05; *2* — $x_0$ — 0,10; $x_0$ — 0,15

ионов сильно растет и лишь незначительно уменьшается с температурой. Взаимодействие ионов с молекулами воды и молекул воды между собой уменьшается с ростом концентрации соли и температуры.

Таким образом, с увеличением температуры, благодаря возрастанию абсолютной концентрации ионов, максимальная скорость кристаллизации увеличивается значительнее, чем в том же интервале температур изменяется растворимость.

В пересыщенных растворах хорошо растворимых солей в результате взаимодействия ионов образуются квазимолекулы и квадруполи [16], которые менее гидратированы, чем ионы. Поэтому можно предположить, что они располагаются вне тетраэдрически структурированной воды, т. е. по «квазиканалам» [17]. При этом энергетически более выгодно существование цепочечных ассоциатов ионов, а не двумерных или трехмерных образований, и лишь в процессе кристаллизации путем последовательного усложнения ассоциатов ионов вырастают кристаллы [18].

Порядок изменения кажущихся объемов ионов в водных растворах при 25° (в *см³/экв*): $K^+$8,4; $Cl^-$ 18; $NO_3^-$ 29,4; $ClO_3^-$ 35,1; $BrO_3^-$ 36,1; $JO_3^-$ 25,1; $^1/_2$ $SO_4$ 7,7 [15].

Казалось бы, можно заключить, чем меньше объем иона, тем больше скорость кристаллизации. Отклонения для $JO_3^-$ уже объяснены различием объемов в растворе и в кристалле, а стерические препятствия имеют, как известно, большое значение в кристаллизации особенно органических молекул [19]. Особое место $SO_4^{2-}$, соответственно, сказывается и на кристаллизации.

В зависимости от природы ионов разрушение структуры воды может быть более значительным при низких температурах. Если же ион оказывает стабилизирующее действие на структуру воды, то разрушающее влияние скажется только при более высоких температурах и концентрациях [20, 21].

Интересно проследить за изменениями самих скоростей кристаллизации с температурой, т. е. определить температурный градиент кристаллизационных процессов. Для этого воспользуемся формулой:

$$k = \frac{1}{v_i} \frac{v_{i+1} - v_i}{(T_i + 10) - T_i}, \qquad (1)$$

где $v_i$ и $v_{i+1}$ — соответственно максимальные скорости кристаллизации при температуре $T_i$ и $T_i + 10$.

Подобный способ определения температурных градиентов различных процессов [21, 22] позволяет сравнивать между собой температурные градиенты величин, характеризующих процесс кристаллизации.

Таблица 2

**Изменение температурного градиента скоростей кристаллизации солей при различных пересыщениях**

| $t$, °C | Температурный градиент $k$ [по формуле (1)] в обратных градусах; относительное пересыщение $x_0 = 0{,}05$ | $x_0 = 0{,}10$ | $x_0 = 0{,}15$ | $t$, °C | Температурный градиент $k$ [по формуле (1)] в обратных градусах; относительное пересыщение $x_0 = 0{,}05$ | $_0 =$ ,10 | $x_0 = 0{,}15$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $KClO_3$ | | | | $KNO_3$ | | |
| 10—0 | 0,041 | 0,060 | 0,062 | 10—0 | 0,047 | 0,052 | 0,059 |
| 20—10 | 0,029 | 0,039 | 0,040 | 20—10 | 0,048 | 0,036 | 0,041 |
| 30—20 | 0,022 | 0,027 | 0,028 | 30—20 | 0,042 | 0,032 | 0,040 |
| 40—30 | 0,018 | 0,021 | 0,021 | 40—30 | 0,030 | 0,033 | 0,035 |
| | $KBrO_3$ | | | | $K_2SO_4$ | | |
| 10—0 | 0,094 | 0,108 | 0,100 | 10—0 | 0,0084 | 0,070 | 0,150 |
| 20—10 | 0,048 | 0,051 | 0,062 | 20—10 | 0,0079 | 0,038 | 0,032 |
| 30—20 | 0,031 | 0,034 | 0,039 | 30—20 | 0,0072 | 0,020 | 0,018 |
| 40—30 | 0,024 | 0,025 | 0,028 | 40—30 | 0,0067 | 0,011 | 0,011 |
| | $KJO_3$ | | | | KCl | | |
| 10—0 | 0,046 | 0,038 | 0,016 | 10—0 | 0,068 | 0,025 | 0,035 |
| 20—10 | 0,030 | 0,056 | 0,033 | 20—10 | 0,021 | 0,010 | — |
| 30—20 | 0,024 | 0,053 | 0,052 | | | | |
| 40—30 | 0,019 | 0,044 | 0,052 | | | | |

Изменение температурных градиентов для всех исследованных солей в изученном интервале температур показано в табл. 2, а на рис. 5 для $KClO_3$, откуда видно, что температурный градиент уменьшается с ростом температуры (выпадают лишь отдельные точки для $KJO_3$ и $KNO_3$) и растет с увеличением пересыщения для $KClO_3$, $KBrO_3$ и $K_2SO_4$, причем более резкое уменьшение наблюдается в интервале 0—20°, чем в интервале между 20 и 40°.

Своеобразное изменение температурного градиента $KJO_3$ и $KNO_3$ объясняется поляризуемостью ионов $JO_3^-$ и $NO_3^-$.

На рис. 6 показано изменение температурного градиента в зависимо-
и от природы анионов. В целом отчетливо видно, что с увеличением тем-
ратуры различие ионов сглаживается. Это можно объяснить тем, что с
еличением температуры собственная структура воды нарушается силь-
е, так что эффект, производимый тем или иным ионом, будет меньше.

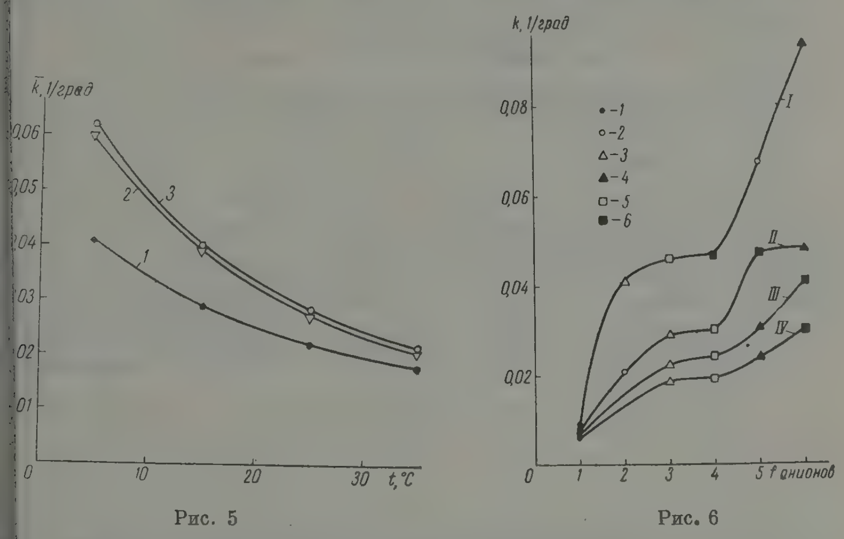



Рис. 5

Рис. 6

с. 5. Изменение температурного градиента кристаллизации $KClO_3$: *1* — $x_0 = 0{,}05$; *2* — $x_0 = 0{,}10$; *3* — $x_0 = 0{,}15$

. 6. Температурный градиент кристаллизации для различных солей калия: – сульфата; *2* — хлорида; *3* — хлората; *4* — бромата; *5* — йодата; *6* — нитрата. – температурный градиент рассчитан для температурного интервала 10—0°; *II* — 20—10°; *III* — для 30—20°; *IV* — для 40—30°. Исходное пересыщение каждого раствора равно 0,05

## Выводы

1. На основании исследования кинетики кристаллизации $KClO_3$, $rO_3$, $KJO_3$, $KNO_3$, $K_2SO_4$, KCl установлено, что максимальная ско-
сть кристаллизации тем больше, чем выше температура и пересыщение.
обусловлено увеличением взаимодействия между ионами с повыше-
м концентрации растворов и ослаблением взаимодействия молекул
ы между собой и ионов с молекулами воды. Для $K_2SO_4$ (и отчасти для
l) увеличение скорости кристаллизации при переходе от температуры
20° более значительно, чем в интервале от 20 до 40°; для $KBrO_3$ и $KClO_3$
ксимальная скорость кристаллизации линейно растет с температурой;
$JO_3$ и $KNO_3$ наблюдается более значительный рост в интервале между
и 40°.

2. Температурный градиент кристаллизации падает с ростом температу-
и увеличивается при возрастании пересыщения.

3. С увеличением температуры влияние природы анионов на темпера-
ный градиент уменьшается тем больше, чем ниже пересыщение.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
27.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА


1. И. М. Кольтгоф, Е. Б. Сендел, Количественный анализ, М., 1941.
2. Н. Н. Ушакова, Дисперсность аналитических осадков, канд. дисс., М., 194
3. Н. А. Фигуровский, Т. А. Комарова, Ж. неорган. химии, 2, 93 1957.
4. Е. Н. Гапон, ЖРФ-ХО, ч. хим., 61, 1729, 1929.
5. Т. А. Комарова, Исследование кинетики кристаллизации солей из раств ров, канд. дисс., М., 1953.
6. R. Marc, Z. phys. Chem., 67, 470, 1909.
7. В. М. Фишер, Исследование над пересыщенными растворами солей, Ри 1913.
8. Е. Н. Гапон, Укр. хим. ж., 4, 161, 505, 1929.
9. A. C. Chatterje, R. P. Wastogi, J. Indian Chem. Soc., 28, 599, 19
10. A. Brann, J. Amer. Chem. Soc., 40, 1175, 1918.
11. B. S. Srikantan, C. N. Venkatachalum, J. Indian Chem. So 30, 149, 1953.
12. С. В. Горбачев, А. В. Шлыков, Ж. физ. химии, 29, 1396, 1955.
13. B. S. Srikantan, J. Indian Chem. Soc., 27, 627, 1950.
14. R. Gopal, J. Indian Chem. Soc., 21, 103, 1944.
15. K. Fajans, O. Jonson, J. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1942.
16. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, М., 1948.
17. Дж. Бернал, Р. Фаулер, Успехи физ. наук, 14, 586, 1934.
18. Н. А. Фигуровский, Т. А. Комарова, Ж. неорган. химии, 4, 522, 195
19. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, М., 1955.
20. К. П. Мищенко, Сб. тезисов докладов на Совещании по термодинамике строению растворов, стр. 31, М., 1957.
21. К. П. Мищенко, Ю. Я. Каганович, Ж. общ. химии, 21, 28, 19
22. Е. Я. Горенбейн, Ж. общ. химии, 17, 873, 1947.


---

## EFFECT OF TEMPERATURE ON THE CRYSTALLIZATION OF POTASSIUM SALTS FROM SOLUTION

*N. A. Figurovskiĭ, T. A. Komarova, Yu. I. Roman'kov (Moscow)*


S u m m a r y

Based on kinetic studies of the crystallization of $KClO_3$, $KBrO_3$, $KIO_3$, KN $K_2SO_4$ and KCl it has been established that maximum crystallization rates are the higher, t higher the temperature and the supersaturation. This is due to increasing interaction tween ions with increase in solution concentration and weakening of the interaction of water molecules with each other and with the ions. In the case of $K_2SO_4$ (and partly the case of KCl) increase in the crystallization rate on passing from 0 to 20° is greater th for the interval from 20 to 40°. For $KBrO_3$ and $KClO_3$ the maximum crystallization r increases linearly with the temperature. For $KIO_3$ and $KNO_3$ the growth is greater at t 20 to 40° interval. The temperature gradient of crystallization $k = 1/v_i \cdot \frac{v_{i+1} -}{(T_i + 10) -}$ falls with increasing temperature and increases with increasing supersaturation. W increase in temperature the effect of the anion species on the temperature gradi diminishes the more, the less the supersaturation.


---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 8

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

## X. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖЕЛТОЙ МОДИФИКАЦИИ ОКИСИ СВИНЦА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 12,5 ДО 303°К ЭНТРОПИЯ ПРИ 298,15°К

*В. Н. Кострюков и Г. Х. Морозова*

Теплоемкость окиси свинца при низких температурах была измерена рнстом и Шверсом [1]. Данные выше 65° К в последнее время были по- чены Кингом [2]. Приводимые в литературе [2—6] численные значения тропии при стандартной температуре значительно различаются между бой. Поэтому мы предприняли пересмотр этих значений на основании ямых калориметрических измерений в интервале от 12 до 300° К.

### Экспериментальная часть

Методика исследования не отличалась от описанной ранее [7]. Препарат окиси нца (желтая модификация) марки «чда» с содержанием основного вещества 5% просушивался в фарфоровом тигле в печи при температуре около 140° и давле- 0,05 *мм* рт. ст. Препарат представлял собой порошок с минимальным размером тиц около 5 μ. Рентгенограмма показала кристаллическую природу порошка. калориметре порошок приобретал слегка красноватый оттенок вследствие появле- в препарате следов красной модификации PbO, в которую желтая модификация реходит даже при незначительных механических воздействиях (трение частиц между бой или о стенки калориметра при его засыпке).

В калориметр было загружено 0,3138 моля окиси свинца и введен газообразный ий ( $\sim 3\cdot10^{-5}$ моля) под давлением 20 *мм* рт. ст. при комнатной температуре для чшения теплообмена.

Между 12,5 и 303° К проделано 103 отдельных определений теплоем- сти PbO, результаты которых приведены в табл. 1. В указанном ин- рвале температур не обнаружено каких-либо аномалий. Ухудшения плообмена при низких температурах за счет возможной сорбции тепло- менного гелия на весьма развитой поверхности препарата не было. При- мая во внимание результаты работ [8, 9], можно считать, что при змере частиц препарата $\sim 5\ \mu$ результаты не искажены заметным об- зом за счет поверхностных волн. По 103 экспериментальным точкам ло проделано два независимых графических выравнивания $Cp(T)$ и ределены через нужные для дальнейшего интегрирования интервалы сленные значения $C_p$ и $C_p/T$. В табл. 2 приведены данные, явля- щиеся средними арифметическими независимых выравнивания и по- дующих интегрирования.

У нижнего предела измерений, т. е. в области температур 12—18°К, плоемкость PbO еще не доходит до предельной кубической зависимости температуры. Поэтому метод экстраполяции кривой теплоемкости 0° К не является очевидным.

Мы попытались привести в соответствие формулу В. В. Тарасова для теродинамических структур [10] с экспериментальными точками на жнем интервале измерений:

$$2C_{2(3)} = 2\left\{D_2\left(\frac{\theta_2}{T}\right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)^2 \left[D_2\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)\right]\right\}, \qquad (1)$$

Таблица 1

**Теплоемкость окиси свинца (желтая модификация) $C_p$, $\frac{кал}{град \cdot моль}$ (экспериментальные значения)**

| $T$, °К | $C_p$, $\frac{кал}{град \cdot моль}$ | $T$, °К | $C_p$, $\frac{кал}{град \cdot моль}$ | $T$, °К | $C_p$, $\frac{кал}{град \cdot моль}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 12,47 | 0,50 | 74,63 | 5,46 | 193,43 | 9,48 |
| 12,70 | 0,52 | 77,76 | 5,59 | 197,26 | 9,52 |
| 12,74 | 0,50 | 81,09 | 5,79 | 200,14 | 9,56 |
| 13,42 | 0,63 | 84,00 | 5,93 | 201,15 | 9,60 |
| 14,23 | 0,67 | 86,83 | 6,06 | 204,28 | 9,66 |
| 14,55 | 0,71 | 89,56 | 6,21 | 204,59 | 9,67 |
| 15,35 | 0,81 | 97,44 | 6,51 | 208,62 | 9,74 |
| 16,25 | 0,88 | 100,53 | 6,63 | 209,14 | 9,75 |
| 17,03 | 1,02 | 105,88 | 6,86 | 213,94 | 9,79 |
| 17,60 | 1,01 | 107,99 | 6,94 | 217,86 | 9,87 |
| 18,31 | 1,14 | 111,01 | 7,04 | 218,99 | 9,87 |
| 18,54 | 1,20 | 114,00 | 7,17 | 223,69 | 9,96 |
| 18,92 | 1,22 | 117,37 | 7,27 | 225,77 | 10,00 |
| 19,25 | 1,25 | 119,05 | 7,34 | 229,76 | 10,13 |
| 19,48 | 1,26 | 123,55 | 7,51 | 229,98 | 10,05 |
| 20,05 | 1,35 | 125,17 | 7,56 | 233,05 | 10,12 |
| 20,08 | 1,36 | 127,78 | 7,66 | 237,21 | 10,16 |
| 20,61 | 1,39 | 130,36 | 7,73 | 240,65 | 10,29 |
| 20,85 | 1,45 | 132,07 | 7,80 | 241,36 | 10,20 |
| 21,09 | 1,49 | 135,02 | 7,90 | 244,41 | 10,35 |
| 22,15 | 1,59 | 138,00 | 8,00 | 250,30 | 10,38 |
| 24,12 | 1,82 | 139,87 | 8,09 | 256,16 | 10,49 |
| 25,04 | 1,99 | 143,83 | 8,19 | 266,17 | 10,58 |
| 30,42 | 2,49 | 145,99 | 8,26 | 271,91 | 10,68 |
| 37,83 | 3,22 | 149,45 | 8,37 | 274,93 | 10,69 |
| 39,11 | 3,32 | 152,88 | 8,47 | 289,95 | 10,85 |
| 43,86 | 3,66 | 154,97 | 8,53 | 294,47 | 10,90 |
| 45,00 | 3,77 | 161,68 | 8,76 | 295,38 | 10,91 |
| 48,84 | 4,08 | 167,23 | 8,85 | 298,39 | 10,92 |
| 49,99 | 4,14 | 170,73 | 8,97 | 299,18 | 10,95 |
| 56,63 | 4,54 | 172,95 | 9,04 | 299,48 | 10,94 |
| 58,72 | 4,65 | 178,20 | 9,09 | 301,37 | 10,98 |
| 61,70 | 4,80 | 186,42 | 9,31 | 302,74 | 10,99 |
| 64,57 | 4,93 | 189,09 | 9,33 | | |
| 71,03 | 5,28 | 193,05 | 9,43 | | |

где $D_2$ — символ функции В. В. Тарасова для двумерного континуума, а $D_3$ — символ функции Дебая.

При $\theta_2 = 215$ и $\theta_3 = 64{,}5$ формула (1) удовлетворительно описала участок экспериментальной кривой между 19 и 12° К. Поэтому мы воспользовались для экстраполяции формулой (1) и ее предельным выражением при низких температурах:

$$C_{2(3)} \to 464{,}5 \left(\frac{T}{\theta_{2(3)}}\right)^3, \text{ где } \theta_{2(3)} = \theta_3^{1/3} \theta_2^{2/3} = 143{,}5.$$

Можно думать, что такой способ экстраполяции может дать значения энтропии и энтальпии при 12° К с погрешностью около 10—15%.

Мы получили:

$$S_{12°К} - S_{0°К} = 0{,}15 \pm 0{,}02 \text{ э. ед.}$$

$$H_{12°К} - H_{0°К} = 1{,}61 \pm 0{,}2 \text{ кал}.$$

Пользуясь этими данными и данными численного интегрирования выравненных экспериментальных кривых $C_p(T)$ и $\frac{C_p}{T}(T)$, мы вычис-

Таблица 2

**Значения термодинамических функций для PbO (желтая модификация)**
**(1 калория — 1,1840 абс. джоуля)**

| $T$, ° K | $C_p$, $\frac{кал}{град \cdot моль}$ | $H_T - H_0$, $\frac{кал}{моль}$ | $S_T$, $\frac{кал}{град \cdot моль}$ | $\frac{H_T - H_0}{T}$, $\frac{кал}{град \cdot моль}$ | $\Phi' = S - \frac{H_T - H_0}{T}$, $\frac{кал}{град \cdot моль}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 5 | 0,04* | 0,04 | 0,013 | |
| 5 | 0,04* | 0,04 | 0,013 | 0,008 | 0,005 |
| 10 | 0,28* | 0,78 | 0,094 | 0,078 | 0,016 |
| 25 | 1,93 | 16,7 | 0,94 | 0,67 | 0,27 |
| 50 | 4,11 | 94,9 | 3,02 | 1,90 | 1,12 |
| 100 | 6,62 | 367,7 | 6,76 | 3,68 | 3,08 |
| 150 | 8,37 | 744,5 | 9,73 | 4,96 | 4,77 |
| 200 | 9,57 | 1195 | 12,32 | 5,98 | 6,35 |
| 250 | 10,38 | 1695 | 14,54 | 6,78 | 7,76 |
| 273,15 | 10,67 | 1939 | 15,47 | 7,10 | 8,37 |
| 293,15 | 10,88 | 2154 | 16,24 | 7,35 | 8,89 |
| 298,15 | 10,94 | 2208 | 16,42 | 7,41 | 9,02 |
| 300 | 10,95 | 2220 | 16,49 | 7,43 | 9,06 |

* Экстраполированные значения

ли приведенные энтальпии и Φ′-потенциалы, приведенные в табл. 2.

Энтропия желтой PbO при стандартной температуре $S^{\circ}_{298,15^{\circ}K} = 16{,}42 \pm$ )0,05 *кал/моль·град.*

Как указывалось, теплоемкость окиси свинца (по-видимому, желтой дификации) была измерена в интервале от 21 до 93° K Нернстом и

Таблица 3

| $_{8,15}$, $\frac{кал}{град \cdot моль}$ | Примечания | $S_{298,15}$, $\frac{кал}{град \cdot моль}$ | Примечания |
|---|---|---|---|
| 16,6 [1] | Эксперим. измер. теплоемкости PbO от 21 до 93° K | 16,9 [5] | |
| | | 16,6 [6] | |
| 17,8 [3] | Рассчитано из реакции: $PbO + H_2 = Pb + H_2O$ | 16,1±0,2 [2] | Эксперим. измер. теплоемкости PbO от 51 до 298° K |
| 6,4 [4] | Рассчитано на основании измерений теплоемкости $Pb_2O_4$ и $PbO_2$ от 70° K до комнатных температ. | 16,42±0,05 (Наши данные) | |

ерсом [1]. Их результаты совпадают с нашими в водородной области, в асти 35—70°K лежат ниже, а при еще более высоких температурах — пе. Максимальное отклонение в обе стороны достигает ~ 2%. Действительную причину такого расхождения установить не представтся возможным. Значительно больший интерес представляет внение наших данных с результатами измерений Кинга, выполными в интервале 54 — 298° K в последнее время [2]. Хорошо соглассь с нашими значениями в области комнатных температур, они отняются при более низких температурах: вверх — в интервале 130— ° K и вниз между 54 и 120° K. Отклонения сравнительно невелики )0,5%) и не приводят в сумме к существенному различию в значениях $_{8^{\circ}K} - S^{\circ}_{50^{\circ}K}$ (<0,03 э. ед.), однако характер расхождения указывает различие в ходе теплоемкости, возможно обусловленной различием преатов. Воспользовавшись для экстраполяции от 54 к 0° K комбинацией кций Эйнштейна и Дебая, Кинг нашел для $S^{\circ}_{51^{\circ}K}$ значение 2,78 э. ед.,

это привело к значению $S^{\circ}_{298^{\circ}\,K}$, равному 16,1, существенно отличающемуся от принятого нами. Экстраполяция значений $C(T)$ к 0° К от столь высокой температуры (54° К) всегда связана с возможностью значительной погрешности.

В различных литературных источниках приводятся следующие значения $S^{\circ}_{298,15^{\circ}\,K}$ окиси свинца (табл. 3).

Предлагаемое нами значение представляется наиболее надежным, как основанное на прямых калориметрических измерениях от 12,5 до 303° К.

В заключение авторы приносят благодарность проф. П. Г. Стрелкову за руководство и постоянный интерес к работе.

## Выводы

1. Измерена теплоемкость желтой модификации окиси свинца в интервале от 12,5 до 303°К. Энтропия при 298,15°К, вычисленная на основании этих измерений, составляет 16,42 ± 0,05 э. ед.

2. Рассмотрение литературных данных о величине энтропии PbO (желт.) при стандартной температуре приводит к выводу, что полученное значение является наиболее надежным.

Институт
физико-технических
и радиотехнических
измерений

Поступила
1.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Nernst, G. Schwers, Sitzber. Kgl. Preus. Akad. Wiss, 35, 355, 1914.
2. E. G. King, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2400, 1958.
3. E. S. Freed, Z. phys. Chem., **123**, 406, 1926.
4. R. Millar. J. Amer. Chem. Soc., **51**, 207, 1929.
5. K. K. Kelly, U. S. Bur., Mines. Bull., No. 434, 1941.
6. F. D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Lewins, I. Jaffe, J. Res. Nat Bur. Standards, Washington, Circ. № 500, 1952.
7. П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков, Г. Г. Мирская и Б. Н. Самойлов, Ж. физ. химии, **28**, 459, 1954.
8. D. Patterson, J. Morrison, Canad. J. Chem., **33**, 240, 1955.
9. J. Morrison, D. Patterson, Trans. Faraday Soc., **52**, 761, 1956.
10. В. В. Тарасов, Ж. физ. химии, **24**, 111, 1950.

---

## THERMODYNAMIC STUDIES AT LOW TEMPERATURES

### X. THE HEAT CAPACITY OF THE YELLOW MODIFICATION OF LEAD OXIDE OVER THE TEMPERATURE RANGE 12.5 TO 303°K, THE ENTROPY AT 298. 15°K

***V. N. Kostryukov*** **and** ***G. Kh. Morozova*** *(Moscow)*

### Summary

The heat capacity of the yellow modification of lead oxide has been measured ove the temperature range 12.5 to 303° K. At the lower limit of the measurements PbO doe not as yet manifest a cubic dependence upon the temperature. The values of the thermo dynamic functions $H_T - H_0, S_T, \frac{H_T - H_0}{T}$ and the φ′ potential for temperatures rangin from 0—300° K have been calculated on the basis of the data obtained. The value $S_{12}°$ K determined by extrapolation of $C(T)$ to 0° K is 0.15 ± 0.02 e. u.; $S^{\circ}_{298}$ =16.42 ±0.05 e. u.

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ*

*Т. XXXIV* *1960* *№ 8*

# РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕНА ИОНОВ НА НАБУХАЮЩИХ ИОНИТАХ

*А. М. Трофимов и Л. Н. Степанова*

Основы теории обмена ионов разработаны К. К. Гедройцем [1], Б. П. Никольским [2], Е. Н. Гапоном [3] и другими в применении к ненабухающим ионитам.

Теоретический вывод уравнения изотермы обмена ионов основан на предположении, что в обмене участвуют ионы только одного знака заряда, а давление в жидкой и твердой фазе одинаково (уравнение Никольского). Позднейшими исследованиями было установлено, что в процессе обмена ионов между раствором и твердым ионитом возникают осмотические давления, следствием которых является повышенное давление в фазе ионита. У набухающих ионитов это давление связано со степенью их набухания. Набухаемость ионитов в свою очередь зависит от содержания и природы обменных групп, степени поперечной связанности полимерного скелета, состава поглощенных ионов (их гидратируемости и способности образовывать ионные пары и комплексные соединения с обменными группами смолы), концентрации электролита и значения pH внешнего раствора.

С учетом различия давлений в твердой и жидкой фазах уравнение изотермы обмена ионов усложняется. В простейшем виде уравнение, учитывающее работу набухания, предложено Грегором [4]

$$RT \ln K_a = \pi (\bar{v}_2 - \bar{v}_1). \tag{1}$$

Здесь $K_a$ — константа термодинамического равновесия обмена ионов; $\pi$ — осмотическое давление (давление набухания), $\bar{v}_1$ и $\bar{v}_2$ — молярные объемы обменивающихся ионов.

Самсонов [5] показал, что теория Грегора, учитывая в качестве энергетического фактора работу набухания, пренебрегает различием в энергиях взаимодействия ионов со смолой. Для набухающих ионитов константа обмена определяется не только изменением химических потенциалов ионов, но и изменением термодинамического потенциала в результате переноса растворителя.

Гриссбах [6] преобразовал уравнение Грегора в форму, очень удобную для оценки избирательности поглощения ионов твердым ионитом (случай обмена одновалентных ионов). Уравнение Гриссбаха имеет вид:

$$\lg K_p = \frac{0{,}434\pi}{RT} (\bar{v}_2 - \bar{v}_1) - \lg \frac{f_1}{f_2} + \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \tag{2}$$

Здесь $K_p = g_1c_2/g_2c_1$ — константа, определяющая распределение обменивающихся ионов; $g_1$ и $g_2$ — поглощенные количества ионов; $c_1$ и $c_2$ — концентрации ионов в растворе; $f_1$ и $f_2$ — коэффициент активности ионов в фазе ионита, $\gamma_1$ и $\gamma_2$ — коэффициент активности иона в растворе. При $K_p = 1$ ($\lg K_p = 0$) избирательность поглощения какого-либо вида ионов отсутствует.

Чем больше $\lg K_p$ отличается от нуля, тем выше избирательность обменного поглощения. Значение $\frac{0{,}434\pi}{RT} (\bar{v}_2 - \bar{v}_1)$ можно вычислить, определив величину осмотического давления. По экспериментальным данным Грегора эта величина может достигать значения в 100 атм. Тогда, например, для обмена $Cs^+$ и $K^+$

$$\frac{0{,}434\pi}{RT} (\bar{v}_2 - \bar{v}_1) = 0{,}008.$$

Такое значение логарифма соответствует 1,02. Но отношение коэффициента активности ионов калия и цезия в растворе может превысить 1,02. Следовательно, член уравнения Гриссбаха, учитывающий работу набухания, не определяет избирательности обменного поглощения ионов.

Экспериментальные исследования показывают, что различие в набухаемости ионитов особенно сильно влияет на избирательность обмена ионов разной валентности. Избирательное поглощение ионов большей валент-

ности резко возрастает с уменьшением набухаемости ионита. Мы предпо- ложили, что основная причина такого резкого изменения избирательно- ности связана с различием концентраций ионов в твердой фазе для различно набухающих ионитов. В нашей работе закономерность этого явле- ния исследована теоретически и экспериментально радиохимическим ме- тодом.

Уравнение изотермы обмена ионов Б. П. Никольского не предусмат- ривает набухаемости ионита и тем самым возможности изменения его объема. В этом уравнении

$$\frac{(g_1)^{1/z_1}}{(g_2)^{1/z_2}} = K \frac{(a_1)^{1/z_1}}{(a_2)^{1/z_2}}, \quad (3$$

$g_1$ и $g_2$— поглощенные количества ионов, отнесенные к единице веса ио- нита; $a_1$ и $a_2$— активности ионов в растворе, $z_1$ и $z_2$— валентности ионов, $K^{z_1z_2} = e^{\Delta\Phi_0/RT}$, где $\Delta\Phi_0$— стандартное сродство реакции обмена ионов

Уравнение (3) получено Б. П. Никольским после замены активностей поглощенных ионов их эквивалентными количествами. Для того чтобы учесть влияние набухаемости ионита следует от эквивалентных количест поглощенных ионов перейти к их объемным концентрациям. Тогда акти- вность поглощенных ионов:

$$a'_i = \frac{g_i}{V} f_i, \quad (4$$

где $V$ — удельный объем ионита (смолы) в набухшем состоянии, $f_i$— коэф- фициент активности ионов в фазе ионита. Активность ионов в растворе

$$a_i = c_i \gamma_i, \quad (5$$

$c_i$— концентрация ионов в растворе, $\gamma_i$— коэффициент активности ионо в растворе.

Подставляя значения активностей в уравнение изотермы обмена ионо получаем

$$\frac{g_1^{1/z_1} V^{1/z_2} f_1^{1/z_1}}{g_2^{1/z_2} \cdot V^{1/z_1} f_2^{1/z_2}} = K \frac{c_1^{1/z_1} \gamma_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2} \gamma_2^{1/z_2}}. \quad (6$$

Избирательность обменного поглощения ионов данного вида можно ха- рактеризовать коэффициентом распределения этих ионов между раство- ром и смолой. Под коэффициентом распределения мы понимаем отношени удельной емкости смолы по данному роду обменивающихся ионов $g_i$ к кон- центрации этих ионов в растворе $c_i$.

Из уравнения (6) следует

$$\alpha_1 = \frac{g_1}{c_1} = K^{z_1} \frac{g_2^{z_1/z_2} \gamma_1 f_2^{z_1/z_2}}{c_2^{z_1/z_2} f_1 \gamma_2^{z_1/z_2} V^{(z_1 - z_2)/z_2}}. \quad (7$$

Уравнение показывает, что коэффициент распределения данного ро ионов зависит от удельной емкости и концентрации в растворе друго рода обменивающихся ионов, от удельного объема набухшей смолы коэффициентов активности обменивающихся ионов в фазе раствора смолы. При обмене ионов равной валентности коэффициент распредел ния не зависит от набухания смолы.

При исследовании обмена ионов радиохимическим методом обменив ющийся радиоэлемент является микрокомпонентом. Исследование ра пределения микрокомпонента упрощается тем, что в этом случае удел ная емкость смолы по макрокомпоненту $g_2$ равна полной удельной е кости смолы. Сравнительные опыты по распределению радиоэлементов различно набухающих образцах смолы можно провести, сохраняя постоя ной концентрацию макрокомпонента $C_2$ в растворе. Благодаря пост янству общей концентрации (ионной силы) раствора, в этих сравнител ных опытах коэффициенты активности как макро-, так и микрокомпоне та будут сохраняться постоянными.

Избирательность поглощения радиоэлемента на различных образцах молы можно сравнить по отношению значений коэффициентов распре-еления $\alpha$. Таким образом мы получаем относительный коэффициент рас-пределения $\beta$. Величина коэффициента $\beta$ для микрокомпонента выразится іедующим уравнением:

$$\beta_1 = \frac{\alpha_1^{\mathrm{I}}}{\alpha_1^{\mathrm{II}}} = \left(\frac{g^{\mathrm{I}}}{g^{\mathrm{II}}}\right)^{z_1/z_2} \left(\frac{V^{\mathrm{II}}}{V^{\mathrm{I}}}\right)^{z_1 - z_2/z_2} \left(\frac{f_2^{\mathrm{I}}}{f_2^{\mathrm{II}}}\right)^{z_1/z_2} \left(\frac{f_1^{\mathrm{II}}}{f_1^{\mathrm{I}}}\right). \quad (8)$$

этом уравнении индексы I и II относятся к соответствующим образцам иолы.

Из уравнения (8) следует, что относительная избирательность обмена озрастает пропорционально отношению удельных емкостей сравнива-ных образцов смолы в степени отношения валентностей обменивающихся онов. Из уравнения также видно, что избирательность поглощения ависит от емкости смолы сильнее, чем от ее набухаемости, так как $z_1/z_2$ сегда больше, чем $(z_1 - z_2)/z_2$.

Входящие в уравнение (8) величины емкостей смолы и их удельные бъемы легко определяются экспериментально. Не поддаются определе-ию величины коэффициентов активности поглощенных ионов. Коэффи-иенты активности входят в уравнение (8) в виде функции:

$$\varphi(f) = \left(\frac{f_2^{\mathrm{I}}}{f_2^{\mathrm{II}}}\right)^{z_1/z_2} \frac{f_1^{\mathrm{II}}}{f_1^{\mathrm{I}}}. \quad (9)$$

ледует ожидать, что $\varphi(f)$ для разных образцов смолы будет изменяться ньше, чем отдельные значения $f$.

В работах Б. П. Никольского [2] и других авторов, на основе убеди-льных соображений принимается, что коэффициенты активностей ионов твердой фазе не зависят от того, в каком составе они находятся на ните. Справедливость этого предположения для ненабухающих ионитов ла доказана экспериментально в работах Б. П. Никольского. Такое стоянство коэффициентов активности ионов в фазе ионита позволяет льно упростить уравнение изотермы обмена ионов. Если это предпо-жение справедливо и для набухающих ионитов, то $\varphi(f)$ в нашем случае лжна иметь значение, равное единице. Значение $\varphi(f)$ для набухающих нитов можно определить по экспериментальным данным из уравне-я (8).

В выполненных экспериментальных исследованиях мы использовали безно предоставленные нам А. Б. Пашковым образцы смолы КУ-2 различной набухаемостью и практически одинаковой общей удельной костью. В другой серии опытов нами была применена смола МСФ с раз-чными значениями удельной емкости и близкими значениями коэф-циентов набухания. Такие образцы смолы мы получили методом тер-ической обработки исходного образца МСФ, примененном в работе По-нского.

## Экспериментальная часть

Характеристика исследуемых образцов смо-ы. В табл. 1 приведены исходные характеристики выбранных для ис-едования образцов смолы. Все данные отнесены к 1 *г* сухой смолы в дородной форме.

Общая удельная емкость определена методом потенциометрического трования. Набухаемость определялась пикнометрическим методом, исанным в работе Грегора [4]. Жидкостью для заполнения пикномет-в, так же как и у Грегора, служил октан. В таблице приведены удель-е объемы смолы в воде. Для расчета коэффициентов набухания были кже определены удельные объемы сухой смолы.

Таблица 1

**Характеристика исследуемых образцов смолы**

| Тип смолы | Содержание дивинилбензола, % | Общая удельная емкость, *мг-экв/г* | Удельн. объем в воде, *мл/г* | Коэф. набухания в воде |
|---|---|---|---|---|
| КУ-2 | 2 | 4,87 | 3,33 | 4,28 |
| » | 4 | 4,85 | 2,78 | 3,56 |
| » | 12 | 4,78 | 1,84 | 2,36 |
| » | 16 | 4,92 | 1,52 | 2,07 |
| » | 24 | 4,83 | 1,49 | 1,98 |
| МСФ | — | 2,42 | 1,38 | 1,75 |
| » | — | 0,80 | 1,06 | 1,52 |

Коэффициенты распределения радиоэлементов. Исследовалось распределение $Ce^{144}$, $Ra^{226}$, $Cs^{134}$ между растворами KCl и ионообменной смолой в калиевой форме. При помощи этих радиоэлементов были проверены закономерности обмена ионов разной валентности. Равновесное распределение радиоэлементов определялось в статических условиях. Постоянство соотношения между объемом раствора навеской сохранялось в пределах каждой серии опытов. Изменение соотношений оказывалось необходимым для повышения точности при определении коэффициентов распределения. По этим же соображениям концентрация растворов KCl в различных сериях опытов менялась в пределах от 0,1 до 0,5 *N*. В таблицах результатов опытов приводятся значе-

Таблица 2

**Распределение радиоэлементов на образцах смолы КУ-2**

| Общая уд. емкость, *мг-экв/г* | Уд. объем смолы в 0,5 *N* KCl, *мл/г* | Уд. объем смолы в 0,2 *N* KCl, *мл/г* | Распред. церия | | Распред. радия | | Распред. цезия |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\alpha$ | $\alpha V^2$ | $\alpha$ | $\alpha V$ | $\alpha$ |
| 4,87 | 2,40 | 2,65 | 655 | 3760 | 246 | 590 | 35,8 |
| 4,85 | 1,99 | 2,20 | 935 | 3680 | 290 | 577 | 36,3 |
| 4,78 | 1,49 | 1,60 | 1540 | 3420 | 401 | 595 | 37,6 |
| 4,92 | 1,44 | 1,48 | 1900 | 3900 | 420 | 602 | 37,8 |
| 4,83 | 1,43 | 1,46 | 1870 | 3850 | 408 | 585 | 38,2 |

ния коэффициентов распределения, выражающие отношение количества радиоэлемента, поглощенного 1 *г* сухой смолы (H-форма) к количеству, остающемуся в 1 *мл* раствора

а) Распределение исследуемых элементов на образцах смолы КУ-2. Общая удельная емкость была практически одинаковой у всех исследуемых образцов смолы (отклонения от среднего значения не более, чем 1,5%). Благодаря этому уравнение (8) для обмена радиоэлементов с ионами калия принимает следующий вид:

$$\frac{\alpha^{I}}{\alpha^{II}} = \left(\frac{V^{II}}{V^{I}}\right)^{z-1} \varphi(t). \qquad (10)$$

В случае, если $\varphi(f) = 1$, $\alpha V^{z-1} = \text{const}$ для всех образцов смолы.

В опытах с церием и радием навеска смолы составляла 0,1 *г*, а объем 0,5 *N* раствора KCl был равен 50 *мл*. В опытах с цезием навеска смолы была равна 1 *г* и объем 0,2 *N* раствора KCl — 25 *мл*. Полученные в опытах результаты приведены в табл. 2.

б) Распределение исследуемых радиоэлементов на образцах смолы МСФ. Удельные емкости образцов смолы МСФ отличались в три раза

олучить образцы с одинаковой набухаемостью не удалось. В этом случае ношение коэффициентов распределения выражается уравнением (8). том случае, если $\varphi(f) = 1$ $\alpha\ V^{z-1}/g^z = \text{const}$.

В опытах со смолой МСФ применялся 0,1 $N$ раствор KCl, объем кото-го составлял 25 *мл*. Навески смолы для образца 1 составляли 0,1 и 0,2 *г*, для образца 2 — 0,5 *г*. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Распределение радиоэлементов на образцах смолы МСФ**

| Общая уд. емк., *мг-экв/г* | Уд. объем смолы в 0,1 $N$ KCl, *мл/г* | Распред. церия | | Распред. радия | | Распред. цезия | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\alpha$ | $\frac{\alpha V^2}{g^3}$ | $\alpha$ | $\frac{\alpha V}{g^2}$ | $\alpha$ | $\frac{\alpha}{g}$ |
| 2,42 | 1,30 | 4800 | 580 | 750 | 167 | 18 | 7,4 |
| 0,80 | 1,05 | 320 | 690 | 85 | 141 | 6,2 | 7,8 |

Результаты экспериментального исследования, приведенные в табл. 2 3, указывают на сильное влияние набухаемости смолы на распределе-е ионов разной валентности между смолой и раствором. Это влияние м сильнее, чем больше отличаются валентности обменивающихся ионов. оретическая закономерность, выражаемая уравнением (8), нашла под-тверждение в экспериментальных результатах, причем функция, выра-жающая отношение коэффициентов активности ионов в фазе смолы, ока-зывается равной или, во всяком случае, очень близкой к единице. На ом основании соображения о постоянстве коэффициентов активности фазе смолы можно, с известным приближением, считать справедливыми для набухающих ионитов. При обмене ионов равной валентности ($Cs^+$— ) наблюдается относительно меньшее, но закономерное возрастание эффициента распределения цезия с уменьшением набухаемости смолы бл. 3). Причиной, вызывающей это возрастание, является или различие работах набухания (по Грегору), или изменение термодинамического тенциала, связанное с переносом растворителя (по Самсонову).

Практическим следствием данной работы является установление кри-рия для выбора образца смолы при необходимости избирательно погло-ть ионы больших валентностей из растворов, содержащих ионы мень-х валентностей. Наиболее пригодными для этой цели являются образ- смолы, обладающие максимальной удельной емкостью и минимальной бухаемостью. При этом следует помнить, что скорость обмена заметно ижается с увеличением прочности сшивки полимерного скелета смолы. роме того, у очень прочно сшитых полимеров смолы иногда наблюдает- явление блокирования крупных ионов. У образцов смолы КУ-2 набуха-ость понижается мало, когда содержание дивинилбензола уже начинает вышать 12%. Применение смол с высоким содержанием дивинилбен-а (24%) в таких процессах следует избегать из-за нежелательного ньшения скорости обмена.

Интересная возможность исследования состояния радиоэлементов в створе возникает на основе этих закономерностей. При наличии образ- смолы с одинаковой удельной емкостью и резко отличной набухае-тью можно определять среднюю величину заряда ионов радиоэлемен-в растворе путем определения коэффициентов распределения радио-мента на двух образцах смолы с резко отличающейся набухаемостью. Из уравнения $\alpha V^{z_1 - z_2} = \text{const}$ ($\alpha$-коэффициент распределения радио-мента, $V$ — удельный объем смолы, $Z_2$— валентность ионов макроком-ента в растворе) можно определить значение $Z_1$— валентность радио-мента.

В заключение авторы сердечно благодарят Б. П. Никольского за ин-ес к работе и обсуждение результатов.

## Выводы

1. Радиохимическим методом исследованы закономерности обмена ионов различной валентности на набухающих ионитах.

2. Установлена зависимость между коэффициентом распределения ионов радиоэлемента, удельной емкостью ионита и его удельным объемом. Эта зависимость выражается уравнением:

$$\alpha V^{(z_1-z_2)/z_2} / g^{z_1/z_2} = \mathrm{const}$$

($z_1$ и $z_2$ — валентности обменивающихся ионов).

3. На основе указанной зависимости при помощи двух образцов смолы, обладающих одинаковой удельной емкостью и резко отличной набухаемостью, представляется возможным производить определение величины заряда ионов радиоэлемента в растворе.

Академия наук СССР
Радиевый институт им. В. Г. Хлопино

Поступила
7.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Гедройц, Учение о поглотительной способности почв, Сельхозгиз, 1933.
2. Б. П. Никольский, Теоретическое и экспериментальное исследование обмена ионов в гетерогенной среде. Докторская диссертация, ЛГУ, 1939; Б. П. Никольский и В. И. Парамонов, Успехи химии, 8, 1535, 1939.
3. Е. Н. Гапон, Ж. общ. химии, 1933.
4. H. G. Gregor, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1293, 1948; J. Colloid. Sci., 6, 24, 1951.
5. Г. В. Самсонов, Коллоидн. ж., 18, 592, 1956.
6. Griessbach, Angew. Chem., 67, 606, 1955.

---

## RADIOCHEMICAL INVESTIGATION OF ION EXCHANGE ON SWELLED EXCHANGERS

*A. M. Trofimov* and *L. N. Stepanova* (*Leningrad*)

### Summary

The correlations of the exchange of ions of various valences on swelled ion exchangers have been investigated by a radiochemical method. A relation has been established between the distribution coefficient of the ions of the radioelement, the specific capacity of the exchanger and the specific volume of the latter. This is expressed by the following equation:

$$\frac{\alpha V^{\frac{z_1 - z_2}{z_2}}}{g^{z_1/z_2}} = \mathrm{const}$$

($z_1$ and $z_2$ are the valences of the exchanging ions). On the basis of this equation, with the aid of two resin specimens of the same specific capacity and greatly different swelling powers one can determine the magnitude of the charge of the radioelement in solution.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# НЕКОТОРЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИНТЕГРАЛЫ С УЧАСТИЕМ 3*d*-, 4*s*- и 4*p*-ОРБИТ

*Е. М. Шусторович и М. Е. Дяткина*

В предыдущей работе [1] мы получили в общей форме выражения для вычисления кулоновских интегралов

$$[\chi_a\chi_a'\,|\,\chi_b''\chi_b'''] = \int \frac{\chi_a(1)\,\chi_a'(1)\,\chi_b''(2)\,\chi_b'''(2)}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2$$

интегралов притяжения электрона к ядру

$$[a\,|\,\chi_b\chi_b'] = \int \frac{\chi_b(1)\,\chi_b'(1)}{r_a}\,d\tau_1$$

для произвольных комбинаций слейтеровских атомных орбит $\chi\chi' = (ns)\,(n'd)$, $(np)\,(n'd)$ и $(nd)\,(n'd)$, представив распределение зарядов $\chi\chi'$ в виде линейной комбинации базисных зарядовых распределений $[NLM]$ аналогично тому, как это было сделано Рутааном [2] для

$$\chi\chi' = (ns)\,(n's),\quad (ns)\,(n'p)\ \text{и}\ (np)\,(n'p).$$

В настоящей работе мы приводим формулы для расчета интегралов с участием 3*d*-, 4*s*- и 4*p*-слейтеровских атомных орбит, полученные нами в ходе работы по вычислению молекулярных орбит ароматических комплексов металлов первого переходного периода. Поскольку для 4*s*- и 4*p*-атомных орбит эффективное главное квантовое число не целочисленно ($n_{эфф}=3{,}7$), то все интегралы с участием этих орбит вычислялись как среднее арифметическое между соответствующими величинами с участием 3*s*-, 3*p*- и 5*s*-, 5*p*-слейтеровских атомных функций ($n_{эфф} = 3$ и 4, соответственно).

Используя соответствующие формулы табл. 1 из предыдущей работы [1], имеем

$$\left.\begin{aligned}
3d\sigma\,3d\sigma &= [5S] + 4\,[5D\,\Sigma] + 90\,[5G\,\Sigma],\\
3d\pi\,3d\bar\pi &= [5S] + 2[5D\,\Sigma] - 60\,[5G\,\Sigma] + 2\sqrt{3}\,[5D\,\Delta] + 30\sqrt{5}\,[5G\,\Delta],\\
3d\bar\pi\,3d\bar\pi &= [5S] + 2[5D\,\Sigma] - 60[5G\,\Sigma] - 2\sqrt{3}\,[5D\,\Delta] - 30\sqrt{5}\,[5G\,\Delta],\\
3d\delta\,3d\delta &= [5S] - 4\,[5D\,\Sigma] + 15\,[5G\,\Sigma] + 15\sqrt{35}\,[5G\Gamma],\\
3d\bar\delta\,3d\bar\delta &= [5S] - 4\,[5D\,\Sigma] + 15[5G\,\Sigma] - 15\sqrt{35}\,[5G\Gamma].
\end{aligned}\right\}\quad (1)$$

Вычисление одноцентровых кулоновских интегралов вида $[\Omega_a\,|\,\Omega_a]$, где $\Omega = [NLM]$ дает

$$\left.\begin{aligned}
[5S_a|5S_a] &= (793/3072)\,\zeta = 0{,}25814\,\zeta,\\
[7S_a|7S_a] &= (26333/131072)\,\zeta = 0{,}20090\,\zeta,\\
[5D\,\Sigma_a|5D\,\Sigma_a] &= (299/430080)\,\zeta = 0{,}69522\cdot10^{-3}\zeta,\\
[7D\,\Sigma_a|7D\,\Sigma_a] &= (103275/2^7\cdot10!)\,\zeta = 0{,}22234\cdot10^{-3}\zeta,\\
[5G\,\Sigma_a|5G\,\Sigma_a) &= (11/2\cdot10!)\,\zeta = 0{,}15156\cdot10^{-5}\,\zeta.
\end{aligned}\right\}\quad (2)$$

Используя уравнения (1) и численные значения (2), можно получить любые кулоновские одноцентровые интегралы вида $[\chi\chi|\chi'\chi']$, поскольку $[NLM_a|NL'M_a]=0\ (L\neq L')$, а $[NL\,\Sigma_a|NL\Sigma_a]=[NLM_a|NLM_a]$ для любых $M$. Так, например, $[3d\sigma\,3d\sigma\,|\,3d\sigma\,3d\sigma]_a=[5S\,|\,5S]_a+16\,[5D\,\Sigma\,|\,5D\,\Sigma]_a+8100\,[5G\,\Sigma\,|\,5G\,\Sigma]_a=0{,}28154\,\zeta$.

Таким образом было найдено *:

$$[\sigma\sigma\,|\,\sigma\sigma]=[\pi\pi\,|\,\pi\pi]=[\bar\pi\bar\pi\,|\,\bar\pi\bar\pi]=[\delta\delta/\delta\delta]=[\bar\delta\bar\delta\,|\,\bar\delta\bar\delta]=0{,}28154\,\zeta;$$

$$[\sigma\sigma\,|\,\pi\pi]=[\sigma\sigma\,|\,\bar\pi\bar\pi]=0{,}25552\,\zeta;$$

$$[\sigma\sigma\,|\,\delta\delta]=[\sigma\sigma\,|\,\bar\delta\bar\delta]=0{,}24907\,\zeta;$$

$$[\pi\pi\,|\,\bar\pi\bar\pi]=[\pi\pi\,|\,\delta\delta]=[\pi\pi\,|\,\bar\delta\bar\delta]=[\bar\pi\bar\pi\,|\,\delta\delta]=[\bar\pi\bar\pi\,|\,\bar\delta\bar\delta]=0{,}25122\,\zeta;$$

$$[\delta\delta\,|\,\bar\delta\bar\delta]=0{,}25767\,\zeta.$$

Аналогично, используя общие соотношения для $s$- и $p$-электронов найденные Рутааном [2] и численные значения (2) получаем **

| | 3s, 3p | 5s, 5p | 4s, 4p |
|---|---|---|---|
| $[ss\,|\,ss]$, $[ss\,|\,\sigma\sigma]$, $[ss\,|\,\pi\pi]$, $[ss\,|\,\bar\pi\bar\pi]$ | = 0,25814 ζ | 0,20090ζ | 0,22952 ζ |
| $[\sigma\sigma\,|\,\sigma\sigma]$, $[\pi\pi\,|\,\pi\pi]$, $[\bar\pi\bar\pi\,|\,\bar\pi\bar\pi]$ | = 0,27994 ζ | 0,21891 ζ | 0,24942 ζ |
| $[\sigma\sigma\,|\,\pi\pi]$, $[\sigma\sigma\,|\,\bar\pi\bar\pi]$, $[\pi\pi\,|\,\bar\pi\bar\pi]$ | = 0,24724 ζ | 0,19190 ζ | 0,21957 ζ |

Точно так же, используя соответствующие разложения из работы Рутаана для $s$- и $p$-электронов и из нашей предыдущей работы для $s$-, $p$- и $d$-электронов, можно получить остальные одноцентровые кулоновские интегралы.

Из уравнений (1) находим значения интегралов притяжения электрона к ядру

$$[a\,|\,3d\sigma_b\,3d\sigma_b]=[a\,|\,5S_b]+4\,[a\,|\,5D\Sigma_b]+90\,[a\,|\,5G\Sigma_b],$$

$$[a\,|\,3d\pi_b\,3d\pi_b]=[a\,|\,3d\bar\pi_b\,3d\bar\pi_b]=[a\,|\,5S_b]+2\,[a\,|\,5D\Sigma_b]-60\,[a\,|\,5G\Sigma_b],$$

$$[a\,|\,3d\delta_b\,3d\delta_b]=[a\,|\,3d\bar\delta_b\,3d\bar\delta_b]=[a\,|\,5S_b]-4\,[a\,|\,5D\Sigma_b]+15\,[a\,|\,5G\Sigma_b].$$

Интегралы вида $[a\,|\,\Omega_b]$ легко найти по соответствующим общим формулам [см. уравнения (1,16) и (2,17)] в работе Руденберга, Рутаана и Яунземиса [3], которые могут быть представлены следующим образом:

$$[a\,|\,5S_b]=(\zeta/\rho)\,[1-(1+5\rho/3+4\rho^2/3+2\rho^3/3+2\rho^4/9+2\rho^5/45)\,e^{-2\rho}],$$

$$[a\,|\,7S_b]=(\zeta/\rho)\,[1-(1+7\rho/4+3\rho^2/2+5\rho^3/6+\rho^4/3+\rho^5/10+\rho^6/45+\rho^7/315)\,e^{-2\rho}],$$

$$[a\,|\,5D\,\Sigma_b]=(\zeta/\rho^3)\,[1-(1+2\rho+2\rho^2+4\rho^3/3+2\rho^4/3+11\rho^5/42+5\rho^6/63+\rho^7/63)\,e^{-2\rho}],$$

$$[a\,|\,7D\,\Sigma_b]=(\zeta/\rho^3)]\,[1-(1+2\rho+2\rho^2+4\rho^3/3+2\rho^4/3+251\rho^5/945+82\rho^6/945+22\rho^7/945+2\rho^8/405+2\rho^9/2835)\,e^{-2\rho}],$$

$$[a\,|\,5G\,\Sigma_b]=(\zeta/\rho^5)\,[1-(1+2\rho+2\rho^2+4\rho^3/3+2\rho^4/3+4\rho^5/15+4\rho^6/45+8\rho^7/315+2\rho^8/315+2\rho^9/1575)\,e^{-2\rho}].$$

---

* Атомные орбиты $3d\sigma$, $3d\pi$, $3d\bar\pi$, $3d\delta$, $3d\bar\delta$ обозначены просто $\sigma, \pi, \bar\pi, \delta, \bar\delta$.

** Атомные орбиты $ns$, $np\sigma$, $np\pi$ и $np\bar\pi$ обозначены просто $s$, $\sigma, \pi$ и $\bar\pi$.

Двухцентровые кулоновские интегралы имеют вид

$$[\Omega_a \mid \Omega_b] = \int \frac{\Omega_a(1)\,\Omega_b(2)}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2.$$

сли ввести потенциал от зарядового распределения $\Omega_a(1)$, т. е.

$$U_{\Omega_a(2)} = \int \frac{\Omega_a(1)}{r_{12}}\, d\tau_1, \text{ то } [\Omega_a|\Omega_b] = \int \Omega_b(2)\, U_{\Omega_a(2)}\, d\tau_2.$$

ренебрегая в общей формуле потенциала

$$U_{NS_a} = \frac{1}{r_a}\left[1 - \exp(-2\bar{\rho}_a) \sum_{k=0}^{N_a+L_a} U_k (2\bar{\rho}_a)^k\right] \qquad \text{(см. [3])}$$

споненциальными членами, получаем

$$U_{NS_a} \approx \frac{1}{r_a},$$

ричем это приближение тем точнее, чем больше параметр $\bar{\rho}_a = \frac{1}{2}(\zeta_a + \zeta_a')r_a$ чем меньше $N_a$. Но, тогда

$$[NS_a \mid \Omega_b] \equiv \int \Omega_b U_{NS_a}\, d\tau \approx \int \frac{\Omega_b}{r_a}\, d\tau \equiv [a \mid \Omega_b]. \qquad (3)$$

з (3), в частности, следует, что при $N < N'$, $[NS_a|N'S_b] \approx [a|N'S_b]$, не $[b|NS_a]$. Таким образом кулоновские двухцентровые интегралы зарядовым распределением $[NS]_a$ сводятся приближенно к интегралам $|\Omega_b]$.

В интегралах $[\chi_a\chi_a'|\chi_b''\chi_b''']$ основной вклад дают члены типа $[NS_a|$, $L\Sigma_b]$ $(L \geqslant 0)$. Вклад остальных членов типа $[NLM_a|NL'M_b] \times$ $(L \neq 0,\ L' \neq 0)$ зависит от коэффициентов, с которыми эти члены входят разложение, и поэтому этот вклад будет наибольшим в интегралах с астием только $d$-электронов и уменьшается по мере увеличения участия и, особенно, $s$-электронов. В последних случаях этими членами можно пренебречь. Тогда вычисление кулоновских интегралов $[\chi_a\chi_a'|\chi_b''\chi_b''']$ дется к вычислению только интегралов вида $[NS_a|NL\,\Sigma_b]$, которые жно вычислить точно при помощи вспомогательных $C_{\alpha\beta}^{\gamma\delta\varepsilon}$-функций $\geqslant 0)$ (стр. 213 и сл. в работе Руденберга, Рутаана и Яунземиса [3]), и, используя (3), можно вычислить приближенно без вспомогательных нкций. В качестве примера приведем некоторые из встретившихся в ших расчетах интегралов с значениями параметров $\rho_a = 6{,}14$ и $\rho_b = 3{,}84$. чное значение $[3S_a|5S_b]$, полученное с использованием вспомогательных $C$-функций [3], равно 0,2415, в то время как приближенное значение $[3S_a|5S_b] \approx [a|5S_b] = 0{,}2425$. Аналогично $[3S_a|7S_b] = 0{,}2074$, а $[a|7S_b] =$ 0,2189.

Для вычисления интеграла $[2p\sigma_a 2p\sigma_a|3S_b 3S_b] = [3S_a|5S_b] + 3\,[3D\,\Sigma_a|5S_b]$, в соответствии со сказанным выше, используем приближение $[a|5S_b] +$ $3\,[b|3D\,\Sigma_a]$, что более точно, чем приближение $[b|3s_a] + 3\,[b|3D\,\Sigma_a] \equiv$ $[b|2p\sigma_a 2p\sigma_a]$, которое получается при использовании приближенных рмул типа $[\chi_a\chi_a'|\chi_b''\chi_b'''] \approx [b|\chi_a\chi_a']$ или $[a|\chi_b''\chi_b''']$. Аналогично, для приближенго расчета $[2p\sigma_a 2p\sigma_a|3d\sigma_b 3d\sigma_b] = [3S_a|5S_b] + 4[3S_a|5D\,\Sigma_b] + 90[3S_a|5G\,\Sigma_b] +$ $3 \times [3D\,\Sigma_a|5S_b] + 12\,[3D\,\Sigma_a|5D\,\Sigma_b] + 270\,[3D\,\Sigma_a|5G\,\Sigma_b]$, мы, как сказано ше, пренебрегаем последними двумя членами, а остальные четыре иближенно полагаем равными $[a|5S_b] + 4\,[a|5D\,\Sigma_b] + 90\,[a|5G\,\Sigma_b] +$ $3\,[b|3D\,\Sigma_a]$, т. е. $[2p\sigma_a 2p\sigma_a|3d\sigma_b 3d\sigma_b] \approx [a|3d\sigma_b 3d\sigma_b] + 3\,[b|3D\,\Sigma_a]$. есь следует иметь в виду, что хотя всегда $[NS_a|\Omega_b] < [a|\Omega_b]$, тем не нее учет членов типа $[\Omega_a|NS_b] \approx [b|\Omega_a]$ сверх обычного члена $[a|\chi_b\chi_b']$

представляется желательным, даже в случаях, аналогичных последнему примеру, поскольку члены $12\,[3D\,\Sigma_a|5D\,\Sigma_b] + 270\,[3D\,\Sigma_a|5G\,\Sigma_b]$ были опущены. Тем более это следует делать в тех случаях, где члены вида $[\Omega_a|NS_b]$ входят со знаком минус, например,

$$[2p\pi_a 2p\pi_a\,|\,3d\sigma_b\,3d\sigma_b] =$$
$$= [3S_a\,|\,3d\sigma_b\,3d\sigma_b] - 1{,}5\,[3D\,\Sigma_a\,|\,\{[3S_b] + 4\,[5D\,\Sigma_b] + 90\,[5G\,\Sigma_b]\}] \approx$$
$$\approx [3S_a\,|\,3d\sigma_b\,3d\sigma_b] - 1{,}5\,[3D\Sigma_a\,|\,5S_b] \approx [a\,|\,3d\sigma_b\,3d\sigma_b] - 1{,}5\,[b\,|\,3d\,\Sigma_a].$$

Если здесь пренебречь членом $[b\,|\,3D\,\Sigma_a]$, мы получим очень плохое приближение $[2p\pi_a\,2p\pi_a\,|\,3d\sigma_b\,3d\sigma_b] \approx [a\,|\,3d\sigma_b\,3d\sigma_b]$, отличающееся от истинного значения на величину, большую, чем $1{,}5\,[3D\,\Sigma_a|5S_b] + 6\,[3D\,\Sigma_a|5D\,\Sigma_b] + 135\,[3D\,\Sigma_a\,|\,5G\,\Sigma_b]$.

## Выводы

Получены формулы для расчета некоторых молекулярных интегралов с участием $3d$-, $4s$- и $4p$-слейтеровских атомных орбит. Интегралы притяжения к ядрам, а также одноцентровые кулоновские интегралы вычислены точно, а для двухцентровых кулоновских интегралов предложены упрощенные приближенные формулы.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
7.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, Ж. физ. химии, 34, 644, 1960.
2. C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys., 19, 1445, 1951.
3. K. Ruedeuberg, C. C. J. Roothaan, W. Jaunzemis, J. Chem. Phys., 24, 201, 1956.

---

## SOME MOLECULAR INTEGRALS WITH THE PARTICIPATION OF 3d-, 4s- AND 4p- ORBITALS

*E. M. Shustorovich* and *M. E. Dyatkina* (*Moscow*)

Summary

Formulas have been derived for calculating some molecular integrals with participation of Slater's $3d$-, $4s$- and $4p$ atomic orbitals. Exact calculation was made of the nuclear attraction integrals and the one center Coulomb integrals, whereas simplified approximate formulas have been proposed for the two center Coulomb integrals.

---

# РАДИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ В ЖИДКОСТИ

*А. М. Евсеев*

Согласно представлениям ячеечной теории жидкости [1] потенциальная энергия атома в ячейке может быть выражена уравнением:

$$u(R) = \frac{N}{V} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \Phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\, w(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\, f(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}, \tag{1}$$

де $\Phi(|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|)$ — межмолекулярный потенциал взаимодействия, $w(|\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}|)$ – функция корреляции, в общем случае равная

$$w(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) = \exp\{-\Phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)/kT\}; \tag{2}$$

$(r)$ — функция распределения атомов около положения равновесия пер-ого атома, потенциальную энергию которого мы определяем формулой (1).

До сих пор в ячеечной теории жидкости не ставилась задача нахождения структуры жидкости, т. е. функции $f(\mathrm{r})$. Решение уравнения (1) ри заданных $u(R)$ и $\Phi(t)$ позволяет в принципе решить эту задачу.

Запишем уравнение (1) в форме:

$$u(R) = \frac{N}{V} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} k(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\, f(r)\, d\mathbf{r}. \tag{3}$$

сновной постулат метода ячеек гласит, что атомы в жидкости колеблются коло положений равновесия, которые в свою очередь могут быть распределены по какому-либо закону. В предельном случае газа этот постулат тпадает, и мы можем формально записать уравнение (3) в виде:

$$u(R) = \frac{N}{V} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} k(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\, a \cdot e^{-u(|\mathbf{r}|)/kT} d\mathbf{r}. \tag{4}$$

Как показал А. А. Власов [2], это уравнение имеет тривиальное решение

$$u(R) = u(r) = \mathrm{const}$$

ли, вообще говоря, $u(R) = u(r) = 0$, а $f(r) = 1$.

Вычитая из уравнения (3) уравнение (4), находим

$$u(R) = \frac{N}{V} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} k(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)\{f(\mathbf{r}) - 1\}\, d\mathbf{r}. \tag{5}$$

Это интегральное уравнение решается методом преобразования урье [3]:

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} u(R)\, e^{ik\mathbf{R}} dR = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int\limits_{+\infty}^{+\infty} k(t)\, e^{ikt} dt \int\limits_{-\infty}^{+\infty} g(r)\, e^{ikr} d\boldsymbol{r}, \tag{6}$$

де $g(r) = f(r) - 1$.

Обозначив $U(k)$, $K(k)$ и $G(k)$ трансформанты Фурье, можем записать

$$G(k)=\frac{U(k)}{(2\pi)^{3/2}\cdot K(k)}. \tag{7}$$

Решением уравнения (5) является функция:

$$g(r)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{U(k)}{(2\pi)^{3/2}K(k)}\,e^{-i\mathbf{kr}}\,d\mathbf{k}. \tag{8}$$

Представив $(U(k)/K(k))\,e^{-i\mathbf{kr}}$ как функцию комплексного переменного:

$$g(r)=\frac{1}{(2\pi)^{3/2}i}\int\limits_{-i\infty}^{+i\infty}\frac{U(z)}{(2\pi)^{3/2}K(z)}\,e^{-\mathbf{zr}}\,d\mathbf{z}, \tag{9}$$

найдем значение интеграла (9) при помощи теории вычетов [4]:

$$g(r)=\frac{2\pi i\cdot 2\pi}{(2\pi)^3 i}\,\Sigma\,\mathrm{Re}\,[\Phi(z)]. \tag{10}$$

Знак $\mathrm{Re}\,[\Phi(z)]$ означает вычет функции $\Phi(z)=\frac{\varphi(z)}{\psi(z)}\,e^{+zr}$ в полюсе $z_n$. Полюсы функции $\Phi(z)$ определяются из уравнения:

$$\Psi(z)=z^4K(z)=0. \tag{11}$$

Следовательно,

$$g(r)=\frac{C}{r\,2\pi}\sum_n\frac{\varphi(z_n)}{\psi'(z_n)}\,e^{z_n r}. \tag{12}$$

Был произведен приближенный расчет функции $g(r)$ для ртути. Предположено, что функции $u(R)$ и $k(t)$ можно аппроксимировать следующими выражениями:

$$\begin{aligned}
u(R)&=u(0)\,[1-\alpha R^2], && 0\leqslant R<c,\\
u(R)&=0, && R\geqslant c\\
k(t)&=0, && t<a\\
k(t)&=\frac{B}{t^6}, && t\geqslant a.
\end{aligned} \tag{13}$$

Эти формулы весьма грубо отражают реальные силы взаимодействия в жидкости, но учитывают основной их характер, постулированный в методе ячеек.

Константы: $\alpha=0{,}875$, $u(0)=-28{,}0$ *ккал* и $B=-1{,}4$ *ккал*, были определены из термодинамических данных о давлении пара ртути при 200° [5] и из спектроскопических данных об энергии диссоциации молекулы $Hg_2$ [6].

Трансформанты Фурье функций $u(R)$ и $k(t)$ при сделанных выше предположениях о виде этих функций равны

$$U(k)=\frac{4\pi u(0)}{(2\pi)^{3/2}k^5}\{(6\alpha-2k^2)\sin k-6k\alpha c\cos k\},$$

$$C=1{,}07\ \text{Å}, \tag{14}$$

$$K(z)=\frac{4\pi NB}{V(2\pi)^{3/2}}\,\frac{1}{Z}\int\limits_0^{\infty}\frac{\operatorname{sh} Zt}{t^5}\,dt,\qquad a=3\text{Å}.$$

Корни уравнения (11) являются мнимыми числами: $Z_n = \pm ikn$. Поэтому (12) можно записать так:

$$g(r) = \frac{1}{r} \sum_n A_n \cos k_n r. \tag{15}$$

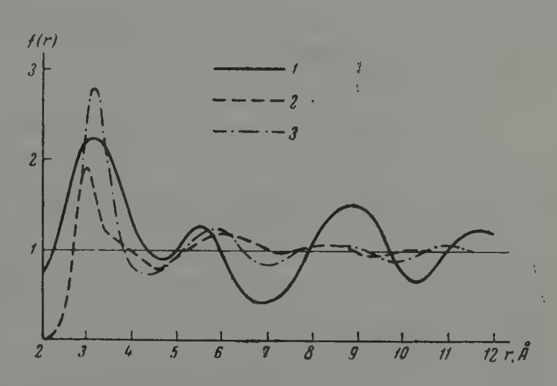
В таблице даны значения нескольких первых корней $k_n$ и коэффициентов $A_n$.

При $k_n \to \infty$, $A_n \to 0$; поэтому для расчета функции можно использовать ограниченное число корней уравнения (11).

На рисунке дана функция $f(r) = 1 + g(r)$, рассчитанная по формуле (15) для жидкой ртути. Эта функция по своим свойствам близка к опытной атомной функции распределения, т. е. она так же осциллирует около значения единицы, как и опытная функция, определенная из данных о дифракции рентгеновских лучей. Количественное соответствие, однако, неудовлетворительно. Первый основной максимум функции $f(r)$ близок по величине и положению первому максимуму экспериментальной функции.

| $k_n$ | $A_n$ |
|---|---|
| 0,970 | —1,783 |
| 1,495 | +1,848 |
| 2,070 | —2,500 |
| 2,120 | +4,800 |
| 1,620 | —0,386 |

При оценке результата следует учесть, что $u(R)$ и $k(t)$, принятые для расчета, грубо отражают реальные силы сцепления. По-видимому, более рационально рассчитывать функции $k(t)$ из экспериментальных данных о $u(R)$ и $f(r)$, что само по себе является важной и интересной задачей, хотя и более сложной в смысле практического расчета.




*1* — рассчитанная кривая, *2* — экспериментальная кривая по данным [7]; *3* — экспериментальная кривая по данным [8]

## Выводы

1. Показана принципиальная возможность расчета функции распределения атомов в жидкости в рамках метода ячеек.

2. Предпринята попытка приближенного расчета атомной функции распределения для жидкой ртути.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 8.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА


1. А. М. Евсеев, Ж. физ. химии, 2, 2414, 1957.
2. А. А. Власов, Теория многих частиц, ГИТТЛ, М.—Л., 1950, стр. 77.
3. Е. Титчмарш, Введение в теорию интегралов Фурье, ГИТТЛ, М.—Л., 1948, стр. 400.
4. Г. М. Лунц и Л. Э. Эльсгольц, Функции комплексного переменного, ГИФМЛ, М., 1958, стр. 133.
5. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИИЛ, М., 1954.
6. А. Гейдон, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИИЛ, М., 1949.
7. J. A. Campbell a. J. H. Hildebrand. J. Chem. Phys., 11, 330, 1943.
8. H. Menke, Phys Z., 33, 393, 1932.


## RADIAL DISTRIBUTION FUNCTION OF ATOMS IN A LIQUID

*A. M. Evseev (Moscow)*

Summary

On the basis of the cellular method it was found possible to calculate the distribution function of atoms in a liquid, by solution of the integral equation for the potential energy of the atoms in the cell. The inversion formulas are closed, but the accuracy of the calculation of the distribution function depends upon the accuracy of approximation of the intermolecular potential and potential energy in the cell.

# О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ НЕАССОЦИИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

*В. И. Рыков*

Вопросу температурной зависимости теплоты испарения жидких ве-цеств посвящено большое число работ [1—14], тем не менее этот вопрос стается еще не разрешенным.

В данной работе предлагается новое полуэмпирическое уравнение для асчета теплоты испарения неассоциированных жидкостей в сравнительно ироком температурном интервале.

Известно, что процесс испарения в системе жидкость — насыщенный ар может происходить при постоянной температуре, постоянном давле-ии и постоянных плотностях отдельных фаз. Изменение объема и энерге-ическое изменение системы происходит за счет изменения массы отдель-ых фаз. На основании первого закона термодинамики для данной систе-ы можно записать

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial n}dn + \frac{\partial U'}{\partial V'}\frac{\partial V'}{\partial n'}dn' + P\frac{\partial V}{\partial n} + P\frac{\partial V'}{\partial n'}dn'. \quad (1)$$

десь штрихом обозначены параметры, относящиеся к насыщенному пару.

Если процесс испарения происходит без химических превращений, общее число г-молей системы остается постоянным:

$$n + n' = \mathrm{const}. \quad (2)$$

Продифференцировав равенство (2), получим

$$dn = -dn'.$$

Обозначая через $L$ г-молекулярную теплоту парообразования, будем иметь

$$\bar{d}Q = Ldn'.$$

одставив значение $\bar{d}Q$ в равенство (1), после сокращения на $dn'$ получим

$$L = -\frac{\partial U}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial n} + \frac{\partial U'}{\partial V'}\frac{\partial V'}{\partial n'} + P\left(\frac{\partial V'}{\partial n'} - \frac{\partial V}{\partial n}\right).$$

десь $V_0 \cdot \partial U/\partial V$ и $V'_0 \partial U/\partial V$ —соответственно,плотности внутренней энер-ии жидкости и пара, а $\partial V/\partial n = V_0$ и $\partial V'/\partial n' = V_0'$ — г-молекулярные ъемы.

Обозначим $\partial UV_0/\partial V$ и $\partial UV_0'/\partial n'$, соответственно, через $U_0$ и $U_0'$, тогда

$$L = -U_0 + U_0' + P\,(V_0' - V_0), \quad (3)$$

е $U_0$ и $U_0'$ — соответственно, внутренние г-молекулярные энергии жид-сти и пара.

Из определения молекулярного давления

$$K = (\partial U/\partial V)_T$$

я внутренней энергии жидкости и пара получаем, соответственно,

$$U_0 = \int_{\infty}^{V_0} KdV + \psi(T), \quad (4)$$

и

$$U_0' = \int\limits_{\infty}^{V_0'} K dV' + \psi(T). \qquad (5)$$

Аддитивную постоянную $\psi(T)$ можно найти, предполагая, что $V$ велико. В этом случае $K = 0$, внутренняя энергия вещества будет равна внутренней энергии идеального газа:

$$U_0' = \psi(T) = U'_{\text{ид}} = \frac{3}{2} RT.$$

Здесь $R$ — универсальная газовая постоянная.

Баккер [15] показал, что внутреннее давление жидкости и газа можно определить по формуле вида:

$$K = \frac{a - bT}{V^2}.$$

где $a$ и $b$ — некоторые константы.

В этом случае после интегрирования равенств (4) и (5) при $T$ = const получим, соответственно,

$$U_0 = -KV_0 + \frac{3}{2} RT$$

и

$$U_0' = -K'V_0' + \frac{3}{2} RT.$$

Подставляя значения $U_0$ и $U_0'$ в равенство (3), получим

$$L = KV_0 - K'V_0' + P(V_0' - V) \qquad (6)$$

или

$$L = \left[\frac{a}{V_0} - \left(\frac{b}{V_0} T - PV_0'\right)\right] \frac{V_0' - V_0}{V_0'}. \qquad (7)$$

Обозначим выражение $\frac{b}{V_0} T - PV_0'$ через $f(T)$; тогда

$$L = \left[\frac{a}{V_0} - f(T)\right] \frac{V_0' - V_0}{V_0'}. \qquad (8)$$

Опытным путем было установлено, что для неассоциированных жидкостей функция $f(T)$ выполняет роль поправочного члена. Точно так же эмпирически было установлено, что эту функцию приближенно можно считать универсальной и равной $RT$. Таким образом, равенство (8) может быть представлено в виде:

$$L = \left(\frac{a}{V} - RT\right) \frac{V_0' - V_0}{V_0'} \qquad (9)$$

или

$$L = \left(B - \frac{RT}{\delta}\right)(\delta - \delta'). \qquad (10)$$

Здесь $B$ — некоторая эмпирическая константа; $\delta$ и $\delta'$ — соответственно, плотности жидкой и парообразной фаз. В таблице приведены теплоты испарения для шести веществ: бензола, четыреххлористого углерода, этана, $n$-гексана, аргона и азота.

Из таблицы видно, что для неассоциированных жидкостей, кипящих при высоких температурах, формула (10) хорошо согласуется с экспери-

| ещество | Температура, °C | δ, г/см³ | δ′, г/см³ | L, кал/моль по формуле (10) | L, кал/моль табличные данные [16—19] | Расхождение с экспериментальными данными, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Бензол В-9933 | 10 | 0,8895 | 0,0002 | 8271 | 8250 | 0,25 |
| | 20 | 0,8790 | 0,0004 | 8145 | 8135 | 0,12 |
| | 30 | 0,8685 | 0,0006 | 8019 | 8010 | 0,12 |
| | 40 | 0,8576 | 0,0008 | 7889 | 7885 | 0,038 |
| | 50 | 0,08466 | 0,0011 | 7757 | 7755 | 0,026 |
| | 60 | 0,8357 | 0,0015 | 7626 | 7625 | 0,013 |
| | 70 | 0,8248 | 0,0020 | 7493 | 7490 | 0,040 |
| | 80 | 0,8145 | 0,0027 | 7365 | 7365 | 0,000 |
| | 90 | 0,8041 | 0,0036 | 7250 | 7215 | 0,48 |
| | 100 | 0,7927 | 0,0047 | 7090 | 7075 | 0,19 |
| | 110 | 0,7809 | 0,0060 | 6942 | 6930 | 0,17 |
| | 120 | 0,7692 | 0,0077 | 6791 | 6780 | 0,16 |
| | 130 | 0,7568 | 0,0099 | 6629 | 6625 | 0,06 |
| | 140 | 0,7440 | 0,0118 | 6465 | 6465 | 0,000 |
| | 150 | 0,7310 | 0,0144 | 6294 | 6300 | 0,095 |
| | 160 | 0,7185 | 0,0173 | 6125 | 6130 | —0,082 |
| | 170 | 0,7043 | 0,0209 | 5934 | 5950 | —0,27 |
| | 180 | 0,6906 | 0,0249 | 5745 | 5760 | —0,26 |
| | 190 | 0,6758 | 0,0298 | 5538 | 5560 | —0,40 |
| | 200 | 0,6605 | 0,0355 | 5319 | 5350 | —0,58 |
| | 210 | 0,6432 | 0,0421 | 5074 | 5120 | —0,90 |
| | 220 | 0,6255 | 0,0502 | 4814 | 4860 | —0,95 |
| | 230 | 0,6065 | 0,0598 | 4530 | 4570 | —0,88 |
| | 240 | 0,5851 | 0,0714 | 4208 | 4250 | —0,99 |
| | 250 | 0,5609 | 0,0855 | 3842 | 3880 | —0,98 |
| | 260 | 0,5328 | 0,1038 | 3410 | 3430 | —0,58 |
| | 270 | 0,4984 | 0,1287 | 2872 | 2900 | —0,96 |
| | 280 | 0,4514 | 0,1660 | 2140 | 2150 | —0,48 |
| | 288,5 | 0,3045 | 0,3045 | 0 | 0 | 0,000 |
| тырех-лори-стый лерод -5306 | 0 | 1,6325 | 0,0003 | 8118 | 8012 | 1,3 |
| | 76,75 | 1,4780 | 0,0054 | 7121 | 7144 | —0,34 |
| | 80 | 1,4780 | 0,0061 | 7098 | 7107 | —0,13 |
| | 100 | 1,4343 | 0,0103 | 6820 | 6820 | 0,000 |
| | 120 | 1,3902 | 0,0164 | 6518 | 6474 | 0,67 |
| | 140 | 1,3450 | 0,0250 | 6199 | 6167 | 0,52 |
| | 160 | 1,2983 | 0,0365 | 5859 | 5861 | —0,034 |
| | 180 | 1,2470 | 0,0525 | 5476 | 5467 | 0,16 |
| | 200 | 1,1888 | 0,0742 | 5037 | 5037 | 0,00 |
| | 220 | 1,1227 | 0,1040 | 4352 | 4531 | 4,00 |
| | 240 | 1,0212 | 0,1109 | 3922 | 3896 | 0,69 |
| | 260 | 0,9409 | 0,2146 | 3037 | 3088 | —1,6 |
| | 280 | 0,7634 | 0,3597 | 1561 | 1610 | —3,0 |
| | 283,1 | 0,5576 | 0,5576 | 0 | 0 | 0,000 |
| Этан В-7168 | —80 | 0,535 | 0,00311 | 3430 | 3410 | 0,59 |
| | —70 | 0,522 | 0,00478 | 3308 | 3300 | 0,24 |
| | —60 | 0,509 | 0,00707 | 3180 | 3180 | 0,000 |
| | —50 | 0,496 | 0,0101 | 3044 | 3050 | —0,20 |
| | —40 | 0,482 | 0,0141 | 2905 | 2910 | —0,17 |
| | —30 | 0,468 | 0,0193 | 2754 | 2760 | —0,22 |
| | —20 | 0,453 | 0,0260 | 2592 | 2600 | —0,31 |
| | —10 | 0,435 | 0,0348 | 2388 | 2410 | —0,91 |
| | 0 | 0,416 | 0,0463 | 2165 | 2180 | —0,69 |
| | 10 | 0,393 | 0,0619 | 1900 | 1900 | 0,000 |
| | 20 | 0,363 | 0,085 | 1547 | 1480 | 4,5 |
| | 32,27 | 0,220 | 0,220 | 0 | 0 | 0,000 |
| Гексан -12400 | 0 | 0,6769 | 0,0002 | 7848 | 7805 | 0,55 |
| | 10 | 0,6683 | 0,0004 | 7719 | 7695 | 0,33 |
| | 20 | 0,6595 | 0,0006 | 7586 | 7580 | 0,079 |
| | 30 | 0,6505 | 0,0009 | 7451 | 7460 | —0,12 |
| | 40 | 0,6412 | 0,0013 | 7313 | 7330 | —0,23 |
| | 50 | 0,6318 | 0,0018 | 7172 | 7195 | —0,32 |
| | 60 | 0,6221 | 0,00249 | 7024 | 7060 | —0,51 |
| | 70 | 0,6122 | 0,00337 | 6851 | 6920 | —1,0 |

*Продолжение*

| Вещество | Температура, °C | δ, г/см³ | δ′, г/см³ | L, кал/моль по формуле (10) | L, кал/моль табличные данные [16—19] | Расхождение с экспериментальными данными, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| н-Гексан B-12400 | 80 | 0,6022 | 0,00446 | 6721 | 6770 | —0,73 |
| | 90 | 0,5918 | 0,00585 | 6550 | 6605 | —0,84 |
| | 100 | 0,5814 | 0,00754 | 6385 | 6410 | —0,86 |
| | 110 | 0,5703 | 0,00956 | 6205 | 6200 | 0,081 |
| | 120 | 0,5588 | 0,01202 | 6022 | 5980 | 0,7 |
| | 130 | 0,5467 | 0,01504 | 5812 | 5750 | 1,1 |
| | 140 | 0,5343 | 0,01866 | 5601 | 5510 | 1,7 |
| | 150 | 0,5207 | 0,02299 | 5368 | 5260 | 2,0 |
| | 160 | 0,5063 | 0,02833 | 5095 | 5000 | 1,9 |
| | 170 | 0,4913 | 0,03472 | 4844 | 4720 | 2,4 |
| | 180 | 0,4751 | 0,04228 | 4547 | 4415 | 2,9 |
| | 190 | 0,4570 | 0,05155 | 4210 | 4060 | 3,7 |
| | 200 | 0,4365 | 0,06329 | 3824 | 3660 | 4,5 |
| Аргон B-1300 | —183,2 | 1,37396 | 0,0050 | 1607 | 1524 | 5,2 |
| | —173,2 | 1,3070 | 0,0155 | 1483 | 1437 | 3,1 |
| | —163,2 | 1,2380 | 0,0325 | 1355 | 1337 | 1,3 |
| | —153,2 | 1,1600 | 0,0590 | 1255 | 1212 | 3,5 |
| | —143,2 | 1,0651 | 0,1040 | 1017 | 1050 | —3,2 |
| | —133,2 | 0,9800 | 0,1790 | 814 | 795 | 2,4 |
| Азот B-1860 | —203,2 | 0,8446 | 0,002005 | 1428 | 1399 | 2,1 |
| | —193,2 | 0,7988 | 0,0066 | 1317 | 1314 | 0,23 |
| | —183,2 | 0,7457 | 0,0148 | 1184 | 1213 | —2,4 |
| | —173,2 | 0,6873 | 0,03182 | 1029 | 1102 | —6,6 |

ментальными данными в широком температурном интервале. Для жидкостей, кипящих при низкой температуре, пределы применимости формулы (10) значительно сокращаются.

## Выводы

1. Получено полуэмпирическое уравнение (10), позволяющее рассчитывать теплоту испарения жидкостей.

2. Показано, что данное уравнение для неассоциированных жидкостей кипящих при высоких температурах, согласуется с опытными данными в широком температурном интервале с точностью 1—4%.

3. Для жидкостей, кипящих при низких температурах — аргона, азота,—уравнение согласуется с опытом вдали от критической точки с точностью 2—6%.

Кишиневский государственный университет

Поступила 10.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА


1. В. А. Киреев, ЖРФ-ХО, ч. химическая, 61, 2331, 1929.
2. J. M. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 37, 970, 1915.
3. W. K. Lewis, H. Weber, Industr. and Engng Chem., 14, 485, 1922.
4. W. H. McAdams, J. C. Morell, Industr. and Engng Chem., 16, 375, 192[illegible]
5. K. M. Watson, Industr. and Engng Chem., 23, 360, 1931.
6. K. M. Watson, Industr. and Engng Chem., 35, 398, 1943.
7. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 195[illegible] стр. 220.
8. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 15, 451, 1941.
9. W. Meissner, Industr. and Engng Chem., 33, 1440, 1941.
10. D. F. Othmer, Industr. and Engng Chem., 34, 1072, 1942.
11. Н. Л. Чу и С. С. Чин, Ж. физ. химии, 15, 102, 1951.

А. Ф. Фролов, Ж. физ. химии, 29, 585, 1955.
Л. Д. Воляк, Ж. физ. химии, 28, 1095, 1954.
М. П. Вуколович, И. Н. Новиков, Уравнения состояния реальных газов, Госэнергоиздат, 1948, стр. 43.
G. Bakker, Z. phys. Chem., 12, 280, 1893.
Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, Гостехиздат, вып. 4, 9, 1953; вып. 5, 279, 1954.
Теплофизические свойства веществ (Справочник), Госэнергоиздат, 1956, стр. 233, 238, 260.
Справочник химика, ГНТИХЛ, 1951, т. I, стр. 624.
Справочник технической энциклопедии, т. 5, 1932.

---

## TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HEATS OF VAPORIZATION OF A NON-ASSOCIATED LIQUID

*V. I. Rykov (Kishinev)*

S u m m a r y

A semiempirical expression of the form:

$$L = \left(B - \frac{RT}{\delta}\right)(\delta - \delta')$$

been derived, where $L$ is the heat of vaporization, $R$ the universal gas constant, $\delta$ liquid and gas densities, respectively, $T$ the absolute temperature and $B$ an in-dual constant. The equation for non-associated high boiling liquids has been shown gree with experiment over a wide range of temperatures with an accuracy of 1—4%. low boiling liquids (argon, nitrogen) the results agree with experiment at some distance the critical point, with an accuracy of 2—6%.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ДИФФУЗИИ В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ С БОЛЬШИМ МОЛЯРНЫМ ОБЪЕМОМ

*В. Г. Манжелий*

Существующие теоретические построения [1] претендуют на колич ственное описание явления диффузии в жидкостях лишь в случае, ког размеры диффундирующих молекул значительно превышают размеры м лекул растворителя. Если же указанное условие не выполняется, дискре ностью структуры среды пренебречь нельзя, и возможно появление зак номерностей, отличных от предсказанных теорией. С этой точки зрени особый интерес представляет исследование диффузии малых молекул ср ди больших, поскольку при этом влияние дискретности строения раств рителя на ход диффузионных процессов повышается.

В настоящей работе исследовалась диффузия в органических жидк стях, молярный объем которых был больше молярного объема диффунд рующих веществ. Для изучения явления диффузии нами был использ ван метод газовой фазы [2—4]. Идея метода заключается в следующе В соприкосновение с жидким растворителем приводится ограниченн объем пара диффундирующего вещества, и по изменению веса раство или давления пара со временем (вплоть до установления равновесия меж объемом раствора и паром) судят о коэффициенте диффузии. Соответству щим подбором начального давления пара можно достигать необходим концентраций на поверхности раствора.

При расчете [3] предполагается линейная зависимость между парц альным давлением пара и равновесной концентрацией в жидкости (з кон Генри).

В первой серии опытов исследование проводилось весовым метод [3,4] при 20° с термостатированием $+0{,}05°$. Максимальная концентрац диффундирующего вещества на поверхности раствора во всех экспер ментах не превышала 2 мол. %. Для того чтобы уменьшить ошибки, св занные с возможными отклонениями от закона Генри, объем паров фазы выбирался большим, в результате чего на протяжении опыта конце трация на границе жидкость— пар менялась незначительно ($\Delta c = 5—15$ $c_0$, где $c_0$— начальная концентрация). Измерение начального давлен пара проводилось при помощи масляного манометра; после измерен манометр отключался от рабочего объема. Высота жидкого слоя не прев шала 2 *мм*, что позволяло (несмотря на значительную вязкость раство телей) сократить время эксперимента до нескольких часов и обеспечи отсутствие конвекции [4]. Характерная экспериментальная кривая завис мости изменения веса раствора со временем приведена на рис. 1. Возмо ные небольшие перекосы чашечек с растворителем и связанное с ни непостоянство высоты жидкости не влияли на результат опыта, посколь определение коэффициента диффузии проводилось по начальному и к нечному участкам кривой (рис. 1), не зависящим от высоты жидк слоя.

В случаях, когда возникало сомнение в отсутствии химического в имодействия между растворителем и диффундирующим веществом, вы та жидкого слоя бралась большей и проверялось совпадение эксперим

ьной кривой с теоретической [3]. Ошибка эксперимента не превыла 5%.

Параллельно исследовалась вязкость растворителей методом капиллярго вискозиметра. Результаты измерения коэффициентов диффузиии и вязсти при 20° для случая индивидуальных растворителей сведены в табл. 1.

Таблица 1

| Диффундирующее вещество | Растворитель | $\eta \cdot 10^2$ пуазы | $D \cdot 10^6$ $\frac{см^2}{сек}$ | $V$, $см^3$ | $M$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | Трикрезилфосфат ($C_{21}H_{21}PO_4$) | 87,3 | | 316 | 370,4 |
| илформиат ($C_2H_4O_2$) | | | 0,77 | 61,8 | 60 |
| тон ($C_3H_6O$) | | | 0,77 | 73,6 | 58,1 |
| ловый эфир ($C_4H_{10}O$) | | | 0,76 | 104 | 74,12 |
| лацетат ($C_4H_8O_2$) | | | 0,75 | 97,7 | 88,1 |
| ыреххлористый углерод ($CCl_4$) | | | 0,77 | 97 | 153,8 |
| илацетат ($C_3H_6O_2$) | | | 0,77 | 80 | 74,08 |
| лформиат ($C_3H_6O_2$) | | | 0,76 | 79,6 | 74,08 |
| зол ($C_6H_6$) | | | 0,74 | 89 | 78,1 |
| ромпропан ($C_3H_7Br$) | | | 0,70 | 88 | 123 |
| ил хлористый ($C_4H_9Cl$) | | | 0,72 | 105 | 92 |
| илэтилкетон ($C_4H_8O$) | | | 0,76 | 90,2 | 72,1 |
| | Дибутилфталат ($C_{16}H_{22}O_4$) | 18,4 | | 266 | 278,4 |
| илформиат ($C_2H_4O_2$) | | | 2,70 | 61,8 | 60 |
| тон ($C_3H_6O$) | | | 2,59 | 73,6 | 58,1 |
| ловый эфир ($C_4H_{10}O$) | | | 2,57 | 104 | 74,12 |
| ацетат ($C_4H_8O_2$) | | | 2,60 | 97,7 | 88,1 |
| ыреххлористый углерод ($CCl_4$) | | | 2,63 | 97 | 153,8 |
| | Диэтилфталат ($C_{12}H_{14}O_4$) | 12,3 | | 185 | 222,2 |
| илформиат ($C_2H_4O_2$) | | | 3,60 | 61,8 | 60 |
| тон ($C_3H_6O$) | | | 3,52 | 73,6 | 58,1 |
| ловый эфир ($C_4H_{10}O$) | | | 3,45 | 104 | 74,12 |
| | Диметилфталат ($C_{10}H_{10}O_4$) | 15,9 | | 163 | 194,2 |
| илформиат ($C_2H_4O_2$) | | | 2,90 | 61,8 | 60 |
| тон ($C_3H_6O$) | | | 2,86 | 73,6 | 58,1 |
| ловый эфир ($C_4H_{10}O$) | | | 2,70 | 104 | 74,12 |
| | Олеиновая кислота ($C_{17}H_{33}COOH$) | | | 316 | 282,4 |
| илформиат ($C_2H_4O_2$) | | | 1,30 | 61,8 | 60 |
| тон ($C_3H_6O$) | | | 1,25 | 73,6 | 58,1 |
| ловый эфир ($C_4H_{10}O$) | | | 1,19 | 104 | 74,12 |

В ней же приведены значения молекулярного веса $M$ и молярного ема $V$ (при 20°) избранных систем.

Из приведенной таблицы видно, что коэффициенты диффузии мало чувтельны к индивидуальным особенностям диффундирующих веществ пределяются главным образом свойствами растворителя.

Произведение $D\eta$ (где $D$ — коэффициент диффузии, а $\eta$ — вязкость сре не остается постоянным при переходе от одного растворителя к дру.

Наблюденная закономерность, по-видимому, должна сохраняться и учае, когда растворитель представляет собой смесь двух или более ивидуальных жидкостей с большими молярными объемами. Для проки этого утверждения исследовалось явление диффузии в растворе дующего состава: трикрезилфосфат 40 мол.%, дибутилфталат — 60 %. Исследовалось также явление диффузии в растворе резорцина мол.%) в дибутилфталате (65 мол. %).

В последнем случае один из компонентов (резорцин) имеет молярны объем, близкий к молярному объему диффундирующих веществ ($V$ резо цина = 85,5 $см^3$) и возможно отклонение от полученной закономерност Параллельно измерялась вязкость растворов. Результаты измерени при 20° сведены в табл. 2.

Таблица 2

| Диффундирующее вещество | Раствор | $\eta \cdot 10^2$ пуазы | $D \cdot 10^6$ $\frac{см^2}{сек}$ |
|---|---|---|---|
| | Трикрезилфосфат 40 мол. % дибутилфталат 60 мол. % | 31,3 | |
| Метилформиат ($C_2H_4O_2$) | | | 1,78 |
| Ацетон ($C_3H_6O$) | | | 1,79 |
| Этиловый эфир ($C_4H_{10}O$) | | | 1,77 |
| | Резорцин 35 мол. % дибутилфталат 65 мол. % | 69,1 | |
| Метилформиат ($C_2H_4O_2$) | | | 1,16 |
| Ацетон ($C_3H_6O$) | | | 1,22 |
| Этиловый эфир ($C_4H_{10}O$) | | | 0,71 |
| Этилацетат ($C_4H_8O_2$) | | | 0,96 |

Как видно из таблицы, индивидуальные свойства диффундирующих м лекул влияют на коэффициент диффузии в том случае, когда в раство присутствуют вещества с малым молярным объемом.

Полученные в первой серии опытов результаты находятся в проти речии с формулой Стокса—Эйнштейна $D = kT/6\pi r\eta$, где $T$ — абсолютн температура, $r$ — радиус диффунд рующей частицы, $k$ — постоянн Больцмана. Однако, как извести указанная формула была выведена д диффузии в сплошной среде и мож строго говоря, применяться лишь случае, когда размеры диффундиру щих молекул значительно больше р меров молекул растворителя.

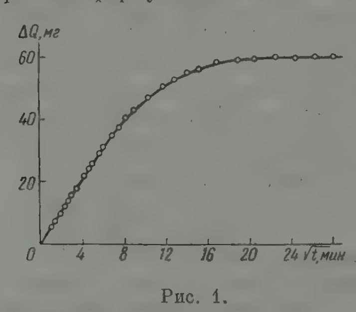



Рис. 1.

Попытаемся качественно объясни наблюденную закономерность на осн вании дырочной теории жидкостей [ Согласно этой теории выражение д коэффициента диффузии в твердых лах (а с некоторыми оговорками оно может применяться и для жид стей) имеет вид

$$D = f\nu e^{-(W_1+W_2)/kT},$$

где $f$ — постоянная, определяемая свойствами растворителя, $\nu$ — част колебаний диффундирующей молекулы вблизи временного положен равновесия; $W_1$— энергия дыркообразования; $W_2$— собственно энерг активации (т. е. энергия, необходимая для отрыва диффундирующей лекулы от соседей и перехода ее в вакансию).

Очевидно, что при малых концентрациях диффундирующего вещес энергия дыркообразования определяется свойствами растворителя, этому отношение коэффициентов диффузии различных веществ в од и той же среде равно

$$\frac{D'}{D''} = \frac{\nu'}{\nu''} e^{-(W_2'-W_2'')/kT}.$$

Диффундирующие молекулы колеблются вблизи временных положений вновесия не независимым образом, а участвуют в упругих волнах, возкающих в областях ближнего порядка, поэтому частоты их колебаний изки к частотам колебаний молекул растворителя и, следовательно, $\approx \nu''$.

С увеличением размера дырок собственно энергия активации (а также разность собственно энергий активации) уменьшается, и коэффициенты

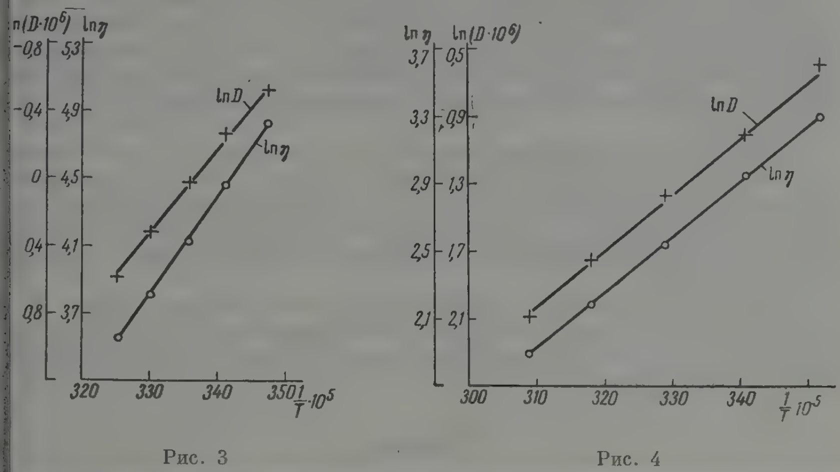



Рис. 3 Рис. 4

с. 2. Температурная зависимость вязкого течения трикрезилфосфата и диффузии метилформиата и этилового эфира в трикрезилфосфат

с. 3. Температурная зависимость вязкого течения дибутилфталата и диффузии метилформиата и эфира в дибутилфталат

ффузии различных веществ должны сближаться, что нашло экспериитальное подтверждение в исследовании явления диффузии в металлах лизи точки плавления [6] и в полимерах вблизи точки размягчения ]. В нашем случае собственно энергии активации, по-видимому, на олько малы, что $W'_2 - W''_2$ гораздо меньше $kT$ и $e^{-(W'_2-W''_2)/kT} \approx 1$ следовательно, и $\frac{D'}{D''} \approx 1$.

В растворе резорцина в дибутилфталате наличие сравнительно небольих молекул резорцина приводит, по-видимому, к уменьшению средних змеров дырок и, следовательно, к росту собственно энергии активации, результате чего наблюдается зависимость коэффициентов диффузии от рта диффундирующих молекул. Необходимо подчеркнуть, что привенные рассуждения не являются строгими и представляют собой лишь пытку качественного объяснения полученной закономерности.

Во второй серии опытов исследовалась температурная зависимость эффициентов диффузии метилформиата и этилового эфира в трирезилфосфат весовым методом и в дибутилфталат по изменению давния пара диффундирующего вещества [3]. Первый метод обеспечиет большую точность (в этой серии опытов погрешность при измениях весовым методом не превышала 3%), тогда как второй позляет работать в большем интервале температур. В тех случаях, когда нцентрация на поверхности раствора на протяжении опыта значительно клонялась от концентрации в начальный момент, ставились контрольые опыты по проверке выполнимости закона Генри. Термостатирование уществлялось с точностью $\pm 0{,}1°$. Время установления теплового рав-

новесия в рабочих объемах после напуска в них пара не превышало 40—60 сек.

Параллельно исследовалась температурная зависимость вязкого течения растворителей. Результаты измерений представлены на рис. 2 и 3, причем на указанных графиках нанесены точки, соответствующие значениям коэффициентов диффузии метилформиата, поскольку в пределах точности эксперимента они совпадают с коэффициентами диффузии этилового эфира в соответствующих растворителях.

Энергия активации (энергия дыркообразования + собственно энергия активации) вязкого течения трикрезилфосфата $(11{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^3$ *кал/моль*; соответствующая энергия активации диффузии $(10{,}5 \pm 0{,}3) \cdot 10^3$ *кал/моль*. Энергия активации вязкости дибутилфталата и энергия активации диффузии совпадают в пределах точности эксперимента и равны $(6{,}6 \pm 0{,}4) \times$ $\times 10^3$ *кал/моль*.

Из полученных результатов следует, что замеченная при 20° в первой серии опытов закономерность наблюдается также во всем исследованном температурном интервале. Близость энергий активаций диффузии и вязкости свидетельствует, по нашему мнению, о малости собственно энергии активациии взаимной диффузии и самодиффузии по сравнению с энергией дыркообразования.

Пользуюсь случаем поблагодарить проф. Б. И. Веркина и доц. Д. Г. Долгополова за ряд ценных советов и постоянный интерес к работе, доц. Я. Е. Гегузина за обсуждение результатов, а также Г. Л. Шатровского за участие в измерениях.

## Выводы

1. В работе методом газовой фазы исследовалось явление диффузии ряда органических веществ в растворителях с большим молярным объемом.

2. В случае, когда молекулы растворителя значительно больше молекул диффундирующего вещества, индивидуальные свойства последних не оказывают практически влияния на значения коэффициента диффузии. В работе делается попытка объяснить наблюденную закономерность с точки зрения дырочной теории Френкеля.

3. Если в состав растворителя входит вещество с малым молярным объемом, значения коэффициентов диффузии в значительной степени зависят от диффундирующих веществ.

4. Из исследования температурного хода вязкости растворителей и диффузии в них следует, что энергии активации процесса диффузии и вязкого течения близки друг к другу, что, по-видимому, свидетельствует о малости собственно энергии активации по сравнению с энергией дыркообразования.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 10.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Jost, Diffusion in solids, liquids, gases. Academic Press, New-York, 1952.
2. Н. Н. Багров, Б. И. Веркин и Д. Г. Долгополов, Ж. физ. химии, 30, 476, 1956.
3. Н. Н. Багров, Д. Г. Долгополов, В. Г. Манжелий, ПТЭ, 3, 8[illegible], 1956.
4. Д. Г. Долгополов, В. Г. Манжелий, Уч. зап. ХГУ, 7, 365, 1958.
5. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 194[illegible]
6. В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, Гостехиздат, 1949.
7. Г. Я. Рыскин и С. Н. Журков, Ж. техн. физики, 24, 797, 1954.

# INVESTIGATION OF DIFFUSION IN SOME ORGANIC LIQUIDS WITH LARGE MOLAR VOLUMES

*V. G. Manzhelii (Kharkov)*

Summary

Diffusion in solvents of which the molar volume is much larger than that of the dif-sing substances has been investigated by the gas phase method. It has been shown that such cases the specific features of the diffusing molecules practically have no effect the diffusion coefficient and the activation energy of diffusion approaches that for scous flow. If, however, the solvent contains a considerable amount of component with nall molar volumes the specific properties of the diffusing molecules have a marked ef-ct on the diffusion coefficient. The results obtained have been treated from the standpoint the hole theory of liquids.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# ТЕПЛОЕМКОСТЬ УРАНАТОВ (VI) КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*В. Я. Леонидов, Т. Н. Резухина и И. А. Березникова*

Настоящая работа является продолжением исследований по термодинамическим свойствам хроматов, молибдатов и вольфраматов двухвалентных металлов. Эти исследования включают измерение равновесий восстановления их водородом или измерение давлений диссоциации, а также измерение теплоемкостей и определение теплот образования [1] (см. также [2—4]). Представляет интерес сопоставление термодинамических свойств вышеуказанных соединений с термодинамическими свойствами нормальных уранатов двухвалентных металлов.

В связи с тем, что соответствующие данные в литературе отсутствуют (имеются лишь сведения по теплотам образования некоторых уранатов щелочных металлов [5] и по термической диссоциации диуранатов щелочноземельных металлов [6]), нами было начато изучение давлений диссоциации и равновесий восстановления водородом ряда нормальных уранатов двухвалентных металлов, а также измерение теплоемкостей этих соединений.

В настоящей работе приводятся полученные нами результаты определения средних теплоемкостей $CaUO_4$ и $BaUO_4$.

## Экспериментальная часть

Моноуранаты кальция и бария готовились прокаливанием на воздухе тщательно растертой смеси $U_3O_8$ и CaO (соответственно, $BaCO_3$) при 800—1000°.

Отношение $Me^{II}$: U в смесях равнялось 1 : 1. Исходная окись кальция получалась прокаливанием карбоната кальция при 1000°; карбонат бария брался марки «ч. д. а.»

Закись-окись урана получали из гидрата перекиси урана прокаливанием до 850°. Все исходные препараты предварительно анализировались. Прокаливание смесей $U_3O_8$ с CaO (или $BaCO_3$) проводилось до достижения постоянства веса, после чего полученные моноуранаты анализировались на содержание урана и щелочноземельного металла. Уран определялся аммиачным методом, кальций — оксалатным, а барий — сульфатным [7]. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Анализ моноуранатов кальция и бария**

| Препарат | Содержание урана в препарате, % | | Содержание щелочноземельного металла в препарате, % | |
|---|---|---|---|---|
| | найдено анализом | вычислено в соответствии с формулой $Me^{II}UO_4$ | найдено анализом | вычислено в соответствии с формулой $Me^{II}UO_4$ |
| $CaUO_4$ | 69,40 | 69,60 | 11,41 | 11,62 |
| $BaUO_4$ | 53,95 | 54,18 | 31,10 | 31,26 |

Средняя удельная теплоемкость $CaUO_4$ и $BaUO_4$ измерялась методом смешения в массивном калориметре в температурном интервале от 58 до 1134°K, причем нижняя температура всегда была 293° K.

Таблица 2

**Средняя удельная теплоемкость моноуранатов кальция и бария**

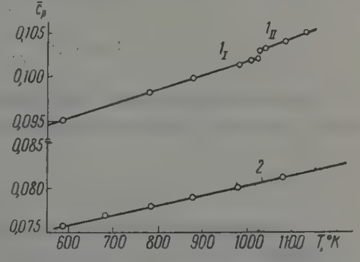
| Количество ураната в ампуле, *г* * | Температурный интервал измер. теплоемкости, °K | Подъем температуры калориметра **, (сопротивление платинового термометра, Ω) | Тепло, внесенное солью в калориметр, *кал* | Средняя уд. теплоемкость ураната | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | из опыта | по уравнению |
| | | $CaUO_4$ | | | |
| 4,9463 | 588,63—293,07 | 0,05605 | 139,22 | 0,09523 | 0,09518 |
| | 784,57—293,00 | 0,0963 | 239,13 | 0,09835 | 0,09838 |
| | 884,08—293,00 | 0,1176 | 292,11 | 0,09991 | 0,10001 |
| | 984,94—293,00 | 0,1400 | 347,75 | 0,10160 | 0,10166 |
| | 1008,97—293,06 | 0,1455 | 361,41 | 0,10206 | 0,10205 |
| | 1022,08—293,04 | 0,14865 | 369,23 | 0,10239 | 0,10227 |
| | 1027,45—293,03 | 0,1510 | 375,07 | 0,10325 | 0,10324 |
| | 1034,25—293,02 | 0,1526 | 379,04 | 0,10338 | 0,10336 |
| | 1084,00—293,01 | 0,16415 | 407,73 | 0,10421 | 0,10428 |
| | 1133,47—293,06 | 0,1761 | 437,41 | 0,10522 | 0,10519 |
| | | $BaUO_4$ | | | |
| 6,5895 | 588,70—293,26 | 0,0594 | 147,47 | 0,07575 | 0,07573 |
| | 684,85—293,48 | 0,07975 | 198,09 | 0,07681 | 0,07679 |
| | 784,43—293,12 | 0,1015 | 252,12 | 0,07787 | 0,07788 |
| | 884,08—293,09 | 0,1237 | 307,26 | 0,07890 | 0,07897 |
| | 984,89—293,02 | 0,14695 | 365,01 | 0,08006 | 0,08007 |
| | 1083,66—293,07 | 0,1703 | 423,01 | 0,08120 | 0,08115 |

* Поправка на взвешивание в пустоте не вводилась, так как плотности порошкообразных уранатов мало отличаются от плотности латунных разновесов.

** В приведенную величину введены поправки на теплообмен калориметра — блока с окружающей средой и на тепловое значение пустой ампулы.

Подробное описание калориметрической установки и методики измерений дано в монографии М. М. Попова [8] и в статье Л. А. Жарковой и Т. Н. Резухиной [2].

Исследуемое вещество помещали в платиновую ампулу и нагревали в электрической вертикальной трубчатой печи, расположенной над калориметром. Калориметром служил медный блок, температура которого измерялась платиновым термометром сопротивления с помощью термометрического моста с точностью $\pm$ 0,0001 Ω или 0,001°. Тепловое значение калориметра определялось электрическим методом с точностью $\pm$ 0,1% и было равно 2483,9 *кал*/Ω.




Зависимость от температуры средней удельной теплоемкости $c_p$: $1_I$ — $CaUO_{4(I)}$, $1_{II}$ — $CaUO_{4(II)}$, 2 — $BaUO_4$

Теплоемкость соли вычисляли по разности между количеством тепла, внесенным в калориметр нагретой ампулой с солью, и нагретой пустой ампулой, причем опыт с пустой и наполненной ампулами делался в одинаковых условиях. Воспроизводимость параллельных опытов была 0,02—0,05%.

Перед началом работы с уранатами установка была проверена по KCl (эталон при измерении теплоемкостей). Полученные нами значения по теплоемкости KCl совпадают с наиболее надежными литературными данными [9] с точностью $\pm$ 0,1%. В табл. 2 приведены результаты измерения средней удельной теплоемкости уранатов

кальция и бария в исследованных интервалах температур, причем значение теплоемкости в каждом интервале взято средним из 3—4 параллельных опытов.

На рисунке представлена зависимость средней удельной теплоемкости $\overline{c}_p$ уранатов кальция и бария от температуры.

Теплоемкость ураната бария во всем изученном интервале температур меняется линейно с температурой. Теплоемкость ураната кальция до 1022° К также изменяется линейно с температурой. В области 1022—1027° К теплоемкость скачком возрастает и далее идет снова линейно. Повидимому, здесь имеет место фазовое превращение.

Ввиду того, что неизученный интервал температур (1022—1027° К) достаточно узок и наклон обеих прямых примерно одинаков, разность $\Delta H^{1024,5}_{\mathrm{II}\ 293} - \Delta H^{1034,5}_{\mathrm{I}293}$ теплосодержаний ураната кальция, рассчитанных из $C_{p\mathrm{II}}$ и $C_{p\mathrm{I}}$, для интервала температур 293—1024,5°К, является молярной теплотой перехода и равна 220 *кал/моль*.

Ниже приводятся полученные методом наименьших квадратов уравнения зависимости от $T$ средней удельной $\overline{c}_p$ и средней молярной $\overline{C}_p$ теплоемкостей $CaUO_4$ и $BaUO_4$. Для $CaUO_4$ даются два уравнения; одно — ниже точки перехода, другое — выше точки перехода:

$$CaUO_{4\,(\mathrm{I})}: \quad \overline{c}_p = 0,08555 + 1,636 \cdot 10^{-5}T, \quad \overline{C}_p = 29,27 + 5,60 \cdot 10^{-3}T;$$

$$CaUO_{4\,(\mathrm{II})}: \quad \overline{c}_p = 0,08435 + 1,839 \cdot 10^{-5}T, \quad \overline{C}_p = 28,86 + 6,29 \cdot 10^{-3}T:$$

$$BaUO_4; \quad \overline{c}_p = 0,06929 + 1,094 \cdot 10^{-5}T, \quad \overline{C}_p = 30,45 + 4,81 \cdot 10^{-3}T.$$

Истинные удельные $c_p$ и молярные $C_p$ теплоемкости уранатов находили из средних по уравнению $\overline{C}_p\ (T - 293,2) = \int\limits_{293,2}^{T} C_p\, dT$. Ниже приводятся полученные для них уравнения:

$$CaUO_{4(\mathrm{I})}: \quad c_p = 0,08075 + 3,272 \cdot 10^{-5}T, \quad C_p = 27,63 + 11,19 \cdot 10^{-3}T;$$

$$CaUO_{4(\mathrm{II})}: \quad c_p = 0,07895 + 3,678 \cdot 10^{-5}T, \quad C_p = 27,01 + 12,58 \cdot 10^{-3}T;$$

$$BaUO_4: \quad c_p = 0,06608 + 2,189 \cdot 10^{-5}T, \quad C_p = 29,04 + 9,62 \cdot 10^{-3}T,$$

Авторы выражают благодарность проф. С. М. Скуратову за ряд ценных указаний, использованных при выполнении настоящей работы.

## Выводы

1. Измерены средние удельные теплоемкости моноураната кальция в температурном интервале 293—1134° К и моноураната бария в температурном интервале 293—1084° К и длины уравнения для вычисления их средней и истинной теплоемкостей в исследованных интервалах температур.

2. Найдено, что теплоемкость $CaUO_4$ в температурном интервале 1022—1027° К изменяется скачкообразно; по-видимому, здесь имеет место фазовый переход, теплота которого составляет 220 *кал/моль*.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
20.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Герасимов, Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов, И. А. Васильева и Р. Д. Куршакова, Вестник МГУ, Сер. математики, химии и физики, №,4, 1957.
2. Л. А. Жаркова, Т. Н. Резухина, Ж. физ. химии, 31, 2278, 1957; 32, 2233, 1958
3. З. В. Прошина и Т. Н. Резухина, Ж. неорг. химии 5, 1016, 1960.
4. Р. А. Яковлева, Т. Н. Резухина, Ж. физ. химии, 34, 819, 1960.
5. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. I. Joffe, Selected Values of Chemical and Thermodynamic Properties. Nat. Bur. Standards, Circ. 500. 1952.
6. H. R. Hockstra, J. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1683, 1952.
7. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу. Изд-во химич. лит., М., 1957.
8. М. М. Попов, Термохимия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954.
9. С. М. Скуратов и С. А. Лапушкин, Ж. общ. химии, 21, 2217, 1951.

---

## HEAT CAPACITY OF CALCIUM AND BARIUM URANATES (VI) AT HIGH TEMPERATURES

*V. Ya. Leonidov*, *T. N. Rezukhina* and *I. A. Bereznikova* (*Moscow*)

Summary

The mean specific heat capacities of calcium monouranate have been measured over the temperature range 293—1134° K and of barium monouranate over the temperature range 293—1084° K and equations have been presented for calculating the mean and true heat capacities within these temperature limits. The heat capacity of $CaUO_4$ has been shown to change jith a vump at the temperature range 1022—1027° K. Here a phase transition evidently takes place, the heat of which is 220 cal/mole.

---

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ*

*Т. XXXIV* *1960* *№ 8*

# АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ ОСАДКОМ ОКСИАЦЕТАТА ЖЕЛЕЗА

*Н. Е. Брежнева, С. Н. Озиранер и В. Н. Розанова*

В последние годы весьма большое число работ посвящено изучению адсорбции катионов из водных растворов на твердых адсорбентах. Большой интерес к этому вопросу вызван применением твердых адсорбентов для целей разделения, концентрирования и очистки различных веществ.

В настоящей работе делается попытка количественного изучения вторичной адсорбции на осадке оксиацетата железа, который, в отличие от осадков гидроокисей [1—3], устойчив в слабокислой среде, а по химической структуре близок к гидроокисям.

В работе Брауна [4] изучалась адсорбция тория (меченного $UX_1$) из азотно-кислых растворов уранила на осадке оксиацетата железа. При невесомых количествах тория в растворе адсорбция его подчиняется закону Генри, а при повышении концентрации тория — изотерме вида:

$$q = ac^{1/n}, \tag{1}$$

примененной Фрейндлихом [5] для выражения адсорбции ионов $NH_4^+$, $Ag^+$, $Ba^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ce^{3+}$ и органических красителей на коллоидном осадке сульфита ртути. Аналогичные результаты были получены при изучении адсорбции серебра и калия на аморфном осадке йодистого серебра [6] при адсорбции железа, никеля и меди на осадке двуокиси марганца [7], при адсорбции ионов калия, натрия, хлора и брома на коллоидной гидроокиси железа [8], при адсорбции ионов никеля, кобальта, марганца, магния, кальция, железа, меди и бария на водных силикатах железа [9] и т. д.

Ряд авторов [5, 9] отмечают, что при очень малых концентрациях коэффициент $n$ в изотерме Фрейндлиха уменьшается до единицы. Кроме того, при больших концентрациях, в силу ограниченности поверхности адсорбента, наблюдается насыщение.

Оксиацетат железа выпадает из уксуснокислых растворов трехвалентного железа при нагревании [10], если содержание свободной уксусной кислоты меньше 1,58 $N$. Образование осадка происходит за счет гидролиза комплексного катиона ферригексаацетата

$$[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+ + H_2O \rightarrow [Fe_3(CH_3COO)(OH)_2O_3] + 5CH_3COO^- + 6H^+ .$$

Краузе [11] приписывает осадку оксиацетата железа состав: $Fe(CH_3COO)_2(OH)$, а Герц [12] $Fe(CH_3COO)(OH)_2$.

Различная степень гидратации указанных осадков, в которых соотношение железа и ацетат-иона меняется от 3 : 1 до 1 : 2 связана с различием условий получения осадков. О структуре осадка никаких данных в литературе не имеется.

## Экспериментальная часть

Осадок оксиацетата железа. Изучение адсорбции катионов на осадке оксиацетата железа проводилось в азотнокислых растворах. Для поддержания постоянной ионной силы раствора в него вводили 2,5 $N$ раствор нитрата натрия. Постоянство значения pH раствора обеспечивалось добавлением уксуснокислого натрия до 0,5 $N$ и уксусной кислоты в концентрациях, обеспечивающих необходимое значение pH раствора (от 0,1 до 0,5 $N$).

Сосуд с раствором помещали в кипящую водяную баню и выдерживали при
ремешивании в течение 3 час., после чего проводили необходимые анализы и из-
рения.

Состав осадка. Выпавший при определенном значении pH
адок оксиацетата железа отфильтровывали, промывали и растворяли
10%-ной серной кислоте. После этого уксусную кислоту отгоняли в
вушку с титрованным раствором едкого натра, а железо определяли
совым методом. Отношение молярных количеств железа и ацетат-иона
зависимости от значения pH, при котором образовывался осадок, пред-
авлено в табл. 1.

Таблица 1

**Молярное отношение содержания железа и ацетат-иона в осадке оксиацетата железа в зависимости от значения pH раствора**

| Значение pH | Найдено железа, *ммоль* | Найдено ацетат-иона, *мг* | Молярное отношение Fe : Ac |
|---|---|---|---|
| 1,8 | 2,00 | 0,92 | 3 : 1,38 |
| 1,8 | 1,70 | 0,54 | 3 : 0,95 |
| 2,4 | 2,25 | 0,95 | 3 : 1,27 |
| 2,4 | 2,20 | 0,68 | 3 : 1,10 |
| 3,1 | 3,14 | 1,09 | 3 : 1,04 |
| 3,1 | 2,32 | 0,72 | 3 : 0,94 |
| 3,5 | 2,00 | 0,77 | 3 : 1,17 |
| 3,5 | 2,70 | 0,85 | 3 : 0,94 |
| 3,9 | 3,07 | 0,75 | 3 : 0,75 |
| 3,9 | 2,69 | 1,05 | 3 : 1,17 |
| 4,5 | 3,38 | 0,93 | 3 : 0,84 |
| 5,0 | 2,94 | 1,01 | 3 : 0,99 |
| 5,0 | 2,81 | 1,00 | 3 : 1,04 |

Как видно из приведенных данных, в исследованном интервале зна-
ний pH осадок выпадает в одинаковой химической форме с соотношением
леза и ацетат-иона 3 : 1, т. е. в форме $[Fe_3(CH_3COO)(OH)O_3]$.

Структура осадка. Для исследования структуры осадка
ли применены оптико-микроскопические исследования в проходящем
поляризованном и поляризованном свете, электронная микроскопия и
ктронография. Первым методом не
ли обнаружены какие-либо струк-
рные образования, что указывало
то, что размеры кристаллических
стиц, если они и образуются, не
евышают $6 \cdot 10^{-5}$ *см*. Электронно-
кроскопическими исследованиями
алось обнаружить структурные
разования в виде игл с линейны-
размерами порядка $10^{-6}$—$10^{-7}$ *см*,
ичем с ростом величины pH рас-
ора, из которого выпадал осадок,
змер игл уменьшался.

Для более детальной проверки
руктуры выпадающего осадка и
личины структурных образований
ли проведены электронографиче-
ие исследования этого осадка, об-
зованного при разных значениях
раствора.

Таблица 2

**Диаметры дифракционных колец осадка оксиацетата железа;**

$E = 40$ kV; $I = 5$ μA

| pH | $D_1$, *мм* | $D_2$, *мм* | $D_3$, *мм* |
|---|---|---|---|
| 1,30 | 16,00 | 18,35 | 27,30 |
| 1,50 | 16,10 | 18,20 | 27,20 |
| 1,68 | 16,18 | 18,15 | 27,35 |
| 1,80 | 16,12 | 18,25 | 27,25 |
| 2,20 | 16,20 | 18,16 | 27,36 |
| 3,20 | 16,15 | 18,20 | 27,31 |
| 3,40 | 16,17 | 18,20 | 27,30 |
| 4,00 | 16,10 | 18,35 | 27,23 |
| Среднее значение | 16,13 | 18,23 | 27,26 |

Во всем исследованном диапазоне изменения величины pH на электро-
граммах обнаруживаются три размытых дифракционных кольца
указанными в табл. 2 диаметрами.

Одновременно были сняты электронограммы осадка гидроокиси железа, полученного длительной обработкой осадка оксиацетата железа 0,: $N$ раствором едкого натра и осадка окиси железа, полученного при нагревании оксиацетата до 500°.

В табл. 3 представлены эти данные.

Таблица 3

**Диаметры дифракционных колец гидроокиси и окиси железа**

$E = 40$ kV, $I = 5$ μA

| Осадок | D, мм |
|---|---|
| Гидроокись железа | 17,3; 29,8 |
| Окись железа | 15,3; 16,6; 18,8; 22,4; 24,5; 28,5; 28,8 |

Из приведенных данных следует, что осадок оксиацетата железа выпадает в одной форме и не содержит заметных количеств гидроокиси и окиси железа.

Для определения среднестатических размеров структурных образований были сняты микрофотограммы электроннографических снимков осадка оксиацетата железа, образованного при разных значениях pH и, для стандарта,— поваренной соли, по которым были определены величины полуширины дифракционных максимумов $B$ и постоянные прибора $K$ и $b$. По этим данным среднестатистические линейные размеры структурных образований осадка могут быть вычислены по формуле [10]:

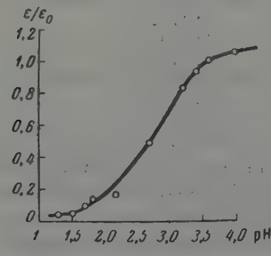


Рис.1. Относительное применение среднестатистических линейных размеров кристаллов в зависимости от pH

$$\varepsilon = \frac{K}{B - b}.$$

На рис.1 приведены данные относительного изменения линейных размеров, где за $\varepsilon_0$ приняты среднестатистические линейные размеры осадка, образованного при значении pH = 3,6.

Изменение среднестатистических линейных размеров структурных образований характеризует изменение удельной поверхности осадка. Поскольку число частиц на единицу массы $N$ обратно пропорционально третьей степени линейных размеров

$$N \sim \frac{1}{\varepsilon^3},$$

а поверхность каждой частицы пропорциональна квадрату линейных размеров

$$s \sim \varepsilon^2.$$

Следовательно, удельная поверхность

$$S = Ns \sim \frac{1}{\varepsilon}$$

или

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}.$$

Отношение $\varepsilon_0/\varepsilon$, таким образом, характеризует относительное изменение удельной поверхности осадка по сравнению со стандартным, образованным при pH = 3,6. Как видно из рис. 1, удельная поверхность наиболее ре

о изменяется в области pH = 2,2—3,5. Как будет видно из дальнейше-о, именно в этой области изменение величины pH сказывается на адсорбции катионов. При расчете изотерм адсорбции, как видно из изложенного, должна быть учтена поправка на изменение удельной поверхности.

Влияние величины pH на адсорбцию катионов. Опыты проводились в растворе указанного состава при концентрации стронция 5 *мг/л*, церия 15 *мг/л* и циркония 15 *мг/л*. Катионы вводились в виде азотнокислых солей, меченных, соответственно, $Sr^{90}$, $Ce^{144}$ и $Zr^{95}$, при

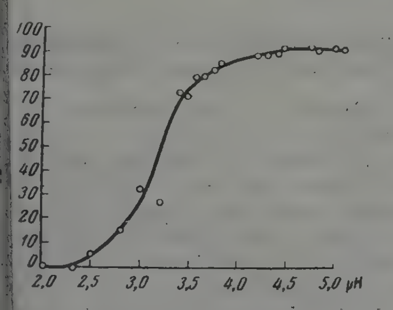



Рис. 2. Адсорбция церия (III) в зависимости от pH

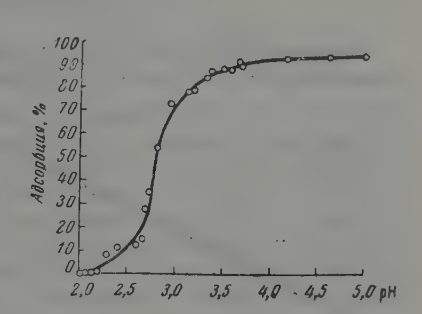



Рис. 3. Адсорбция циркония в зависимости от pH

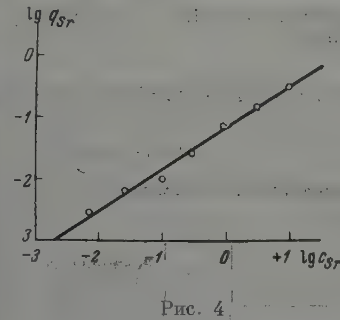



Рис. 4

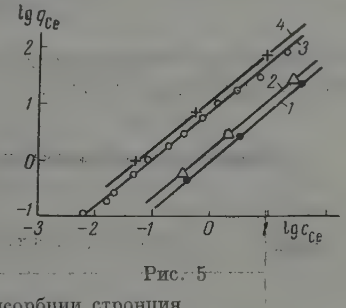



Рис. 5

Рис. 4. Изотерма адсорбции стронция

Рис. 5. Изотерма адсорбции церия (III): *1* — pH = 2,80; *2* — pH = 3,20; *3* — pH = 3,58; *4* — pH = 4,00

и измерения проводились с учетом образования дочерних радиоактивных продуктов $Y^{90}$, $Pr^{144}$ и $Nb^{95}$. Величина адсорбции определялась по изменению радиоактивности раствора.

На рис. 2 и 3 представлены кривые зависимости процента адсорбированного количества циркония и церия (III) от значения величины pH. Адсорбция стронция в исследованном интервале мало изменяется с величиной pH и составляет 15—20%.

Кривые имеют S-образный вид, как это показано и в других работах при изучении адсорбции катионов на осадках гидроокисей. Концентрационные изотермы снимались при постоянном значении pH раствора при широком изменении начальных концентраций исследуемого катиона. На рис. 4, 5 и 6 представлены изотермы адсорбции стронция, церия и циркония в билогарифмических координатах равновесной концентрации (*мг/л*) и адсорбированного количества в *мг/г* осадка. Как видно при изме-

нении концентраций на 4—5 порядков изотерма имеет вид прямой с тангенсом угла наклона, меньшим единицы, что указывает на довольно точное совпадение с изотермой вида

$$q = Ac^{1/n}. \quad (1$$

Аналогичные изотермы были получены и при других значениях pH. Средние значения коэффициента $n$ в изотерме составляли:

$$n_{Sr} = 1{,}50; \quad n_{Ce} = 1{,}26; \quad n_{Zr} = 1{,}84.$$

Доказательством того, что в данном случае имела место равновесная адсорбция, служат опыты, в которых церий вносился до и после образо

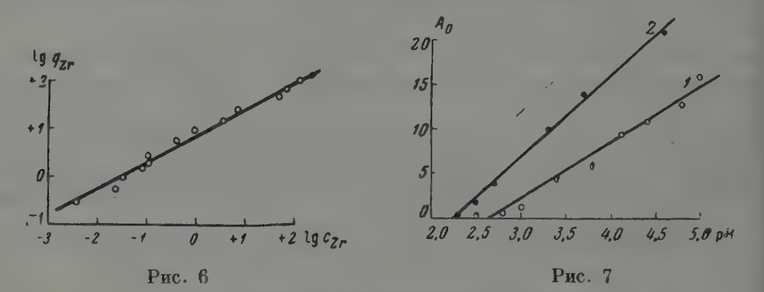



Рис. 6 Рис. 7

Рис. 6. Изотерма адсорбции циркония при pH = 3,60

Рис. 7. Зависимость коэффициента адсорбции $A_0$ от pH: *1* — для церия; *2* — для циркония

вания осадка и при изменении величины pH после адсорбции. Результаты этих опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Влияние условий проведения адсорбции на ее величину; $c_0 = 10$ мг/л**

| № опытов | Условия проведения опыта | pH | Величина адсорбции, % |
|---|---|---|---|
| 356 | Церий внесен до образования осадка | 3,2 | 31,0 |
| 357 | Церий внесен после образования осадка | 3,2 | 33,5 |
| 358 | То же | 3,2 | 32,0 |
| 359 | » » | 3,2 | 32,5 |
| 360 | Церий внесен до образования осадка | 2,5 | 9,1 |
| 361 | Опыт 357, изменено pH | 2,5 | 8,2 |
| 362 | Опыт 358, изменено pH | 2,5 | 7,5 |
| 363 | Церий внесен до образования осадка | 4,0 | 83,7 |
| 364 | Опыт 361, изменено, pH | 4,0 | 82,0 |
| 365 | Опыт 362, изменено pH | 4,0 | 79,4 |

Из приведенных результатов видно, что в пределах воспроизводимости адсорбционных измерений адсорбция практически не зависит от предыстории раствора и является равновесной. Определение величины преэкспоненциального коэффициента $A$ в изотерме адсорбции и его зависимости от pH проводилось на основании графического анализа изотерм учетом относительного изменения удельной поверхности осадка, т. е.

$$A = A_0(\text{pH})\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}.$$

На рис. 7 представлена зависимость $A_0$ от величины pH для церия и иркония. Для стронция, как указывалось выше, $A_0$ не зависит от pH пределах 2,0—4,5. Как видно из кривых, величина $A_0$ линейно зависит т pH раствора. Эти данные хорошо согласуются с теоретическими выодами А. Н. Фрумкина [14] и Е. Н. Гапона [13], полученными из рассмотрения локализованной в монослое вторичной обменной адсорбции. кончательно для адсорбции в двойном электрическом слое при неоднородном энергетическом рельефе имеем:

$$q = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} A_0 (\mathrm{pH})\, c^{1/n}\,. \qquad (3)$$

## Выводы

1. Исследования по адсорбции ряда катионов на осадке оксиацетата елеза показали, что в широком интервале изменений концентрации дсорбирующихся катионов изотерма адсорбции выражается уравнением ). При этом величина коэффициента $n$ не зависит от значения pH раствора и является функцией заряда адсорбируемого катиона. Наоборот, еличина коэффициента $A$ зависит от значения pH. Это влияние сказыается на величине удельной поверхности осадка и на двойном электрическом слое на границе твердое тело — раствор в соответствии с уравнением (2).

2. Изотерма адсорбции катионов при вторичной адсорбции в двойном лектрическом слое на осадках типа гидроокисей может быть в развернутом виде выражена уравнением (3).

Поступила
20.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

. И. Курбатов и М. Курбатов, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1923, 1945; 69, 437, 1947; J. Phys. Colloid Chem., 55, 1070, 1951.
. В. Пушкарев, Ж. неорган. химии, **1**, 170, 1956.
. А. Г. Морачевский, А. Новиков (в печати)
. A. Braun, J. Chem Soc., **121**, 1736, 1922.
. H. Freundlich, G. Schucht, Z. phys. Chem., 85, 641, 1914.
. A. Lottermoser, A. Rose, Z. phys. Chem., **62**, 359, 1908.
. L. Levy, C. R., 186, 1619, 1928.
. Е. Руденко, В. Николаев, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1045, 1936.
. И. Гинзбург, А. Пономарев, Изв. АН СССР, Сер. геолог., 85, 1939.
. R. Weinland, E. Gusseman, Ber., **42**, 3001, 3381, 1909; Z. anorgan. Chem., **66**, 157, 1910.
. A. Krause, Z. anorgan. Chem., **169**, 273, 1928.
. W. Hertz, Z. anorgan. Chem., **20**, 16, 1899.
. Е. Н. Гапон, Ж. физ. химии, **11**, 782, 1938; **15**, 655, 659, 1941.
. А. Н. Фрумкин, Докл. АН СССР, **69**, 821, 1949.

---

## ADSORPTION OF CATIONS ON IRON HYDROXYACETATE PRECIPITATES

***N. E. Brezhneva*, *S. N. Oziraner* and *V. N. Rozanova* (*Moscow*)**

### Summary

The adsorption of cations of varying valencies from solution by iron hydroxyacetate ecipitates is expressed by the equation $q = Ac^{l/n}$, characteristic of secondary adsorpon on a non-uniform surface.

The frequency factor $A$ is a function of the hydrogen ion concentration of the soluon. The coefficient n is a function of the cationic charge and is independent of the connitration of hydrogen ions.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

# МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

## О ВОЗМОЖНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОДА

*Д. И. Лейкис и Л. Л. Кноц*

При исследовании кинетики электродных процессов прежде всего возникает вопрос, не лимитируется ли скорость всего электродного процесса стадией диффузии реагирующих частиц к границе электрод — электролит или диффузией продуктов реакции от этой границы. Иначе говоря, имеется ли на электроде концентрационная поляризация. Для выяснения этого вопроса в ряде работ применялся метод измерения составляющих импеданса электрода в переменном токе различной частоты. Применение этого метода основано на том, что концентрационная поляризация, возникающая на электроде, эквивалентна соответствующим величинам емкости и сопротивления, включенным параллельно или последовательно, причем сдвиг фаз всего этого элемента равен 45°, а составляющие импеданса линейно зависят от $1/\sqrt{\omega}$, где $\omega$ — круговая частота переменного тока [1—3].

При изучении кинетики электродных процессов обнаружение линейной зависимости составляющих импеданса электрода от $1/\sqrt{\omega}$ обычно было критерием существования концентрационной поляризации на электроде [2]. Однако указанная зависимость составляющих импеданса всего электрода от $1/\sqrt{\omega}$ в сравнительно широком интервале частот может наблюдаться только в том случае, если емкостное сопротивление двойного слоя в этом диапазоне частот значительно больше сопротивления концентрационного члена и первым можно пренебречь по сравнению со вторым, так как они подключаются параллельно. В случае, когда нельзя пренебречь емкостным сопротивлением двойного слоя, например, если емкость двойного слоя весьма велика, или если концентрационная поляризация велика (диффузионные затруднения возникают в твердой фазе), зависимость составляющих импеданса от $1/\sqrt{\omega}$ имеет более сложный характер, и критерий линейности не может быть использован для обнаружения на электроде концентрационных затруднений.

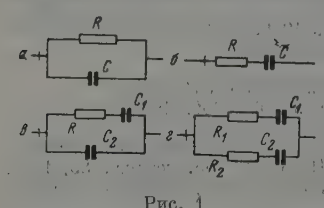



Рис. 1

Однако анализируя зависимость составляющих импеданса электрода от $1/\sqrt{\omega}$ с учетом емкости двойного слоя, мы обнаружили такое свойство активной составляющей импеданса как функции $1/\sqrt{\omega}$, которое может быть легко использовано для решения вопроса о наличии на электроде концентрационной поляризации. Мы предположили, что любой электрод в отсутствие концентрационной поляризации в первом приближении может быть моделирован одной из четырех схем, изображенных на рис. 1*. При этом импеданс этого электрода равен $\dot{Z}_0 = R_0 - jX_0$, где $R_0$ и $X_0$ — активная и реактивная составляющие. Запишем импеданс для каждой схемы рис. 1, *а* — *г*:

$$\dot{Z}_{0(1)} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} = R_{0(1)} - jX_{0(1)}; \quad (1)$$

$$\dot{Z}_{0(2)} = R - j\frac{1}{\omega C} = R_{0(2)} - jX_{0(2)}; \quad (2)$$

* При этом мы предполагаем, что емкостные элементы схем, соответствующие емкости двойного слоя или адсорбционной емкости, а также элементы сопротивления, соответствующие сопротивлениям отдельных стадий реакций, в процессе измерения зависимости их от частоты остаются неизменными.

$$\dot{Z}_{0(3)} = \frac{RC_1^2}{\omega^2 R^2 C_1^2 C_2^2 + (C_1 + C_2)^2} - j\frac{\omega^2 R^2 C_1^2 C_2^2 + \omega^{-1}(C_1 + C_2)}{\omega^2 R^2 C_1^2 C_2^2 + (C_1 + C_2)^2} = R_{0(3)} - jX_{0(3)}; \tag{3}$$

$$\dot{Z}_{0(4)} = \frac{\omega^2 C_1^2 C_2^2 R_1 R_2 (R_1 + R_2) + R_1 C_1^2 + R_2 C_2^2}{\omega^2 (R_1 + R_2)^2 C_1^2 C_2^2 + (C_1 + C_2)^2} -$$

$$- j\frac{\omega C_1 C_2 (R_1^2 C_1 + R_2^2 C_2) + \omega^{-1}(C_1 + C_2)}{\omega^2 (R_1 + R_2)^2 C_1^2 C_2^2 + (C_1 + C_2)^2} = R_{0(4)} - jX_{0(4)}; \tag{4}$$

$$\lim_{\omega \to 0} R_{0(1)} = R; \tag{5}$$

$$\lim_{\omega \to 0} R_{0(2)} = R; \tag{6}$$

$$\lim_{\omega \to 0} R_{0(3)} = \frac{RC_1^2}{(C_1 + C_2)^2} < R; \tag{7}$$

$$\lim_{\omega \to 0} R_{0(4)} = \frac{R_1 C_1^2}{(C_1 + C_2)^2} + \frac{R_2 C_2^2}{(C_1 + C_2)^2} < R_1 + R_2. \tag{8}$$

Из написанного видно, что во всех приведенных схемах $R_0$ — ограниченная сверху нкция. При этом предел, к которому стремится $R_0$, не может превышать сопротивния электрохимической стадии электродного процесса или суммы таковых, если они ут параллельно [уравнение (5) — (8)]. Включение в моделирующую электрод схему ена, эквивалентного концентрационной поляризации, делает эту функцию неограниной, так как последний является неограниченной функцией от $1/\sqrt{\omega}$. Иллюстраей сказанного служит рис. 2. Кривая *1* показывает общий ход активной составляюй $R_0$, как функции $1/\sqrt{\omega}$ для схемы *г* рис. 1; кривая *3* показывает ход этой кривой случае, если ко всей схеме *г* рис. 1 подклю- последовательно концентрационный член. ивая *2* (рис. 2) показывает изменение $R_0$ для учая, когда концентрационный член вклю- последовательно с $C_1$ или $C_2$ (схема *г* рис. Как видно из рис. 2, включение концентраонного члена превращает $R_0$ из ограничений функции в неограниченную.

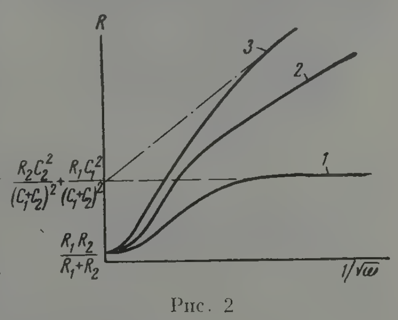



Рис. 2

Таким образом из измерений зависимости тивной составляющей импеданса от $1/\sqrt{\omega}$ жно сделать вывод о наличии на электроде нцентрационной поляризации. Наличие прела у активной составляющей импеданса при $\to 0$ является критерием отсутствия концен- ционной поляризации. Неограниченное растание активной составляющей электрода и $\omega \to 0$ свидетельствует о наличии концтрационной поляризации. Линейная зависимость $R_0$ от $1/\sqrt{\omega}$ появляется при наиии концентрационной поляризации в общем случае только при достаточно малых тотах, при которых можно пренебречь влиянием сопротивления реакции и емко- двойного слоя, но еще не столь малых частотах, чтобы конвекция нарушала норльный ход нестационарной диффузии.

В заключение считаем приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Н. Кабанову за ценные советы при обсуждении данной работы.

Академия наук СССР
Институт электрохимии

Поступила
6.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

Б. Эршлер, Ж. физ. химии, 22, 683, 1948.
Б. Эршлер, К. Розенталь, Тр. Совещания по электрохимии, АН СССР. 1950 г. Москва, 1953, стр. 446.
Н. Gerischer, Z. phys. Chem. 198, 287, 1951.

## ON THE POSSIBILITY OF REVEALING CONCENTRATION POLARIZATION BY MEASUREMENTS OF THE ELECTRODE IMPEDANCE

***D. I. Leikis*** **and** ***L. L. Knets*** *(Moscow)*

Summary

The dependence of the active component of the electrode impedance ($R$) upon $1/\omega$ (where $\omega$ is the radian frequency) may serve as criterium for the presence of concentration polarization at the electrode; namely, unlimited increase in R at $\omega \rightarrow 0$ indicates the presence of concentration polarization, whereas the tendency of $R$ to a limit at $\omega \rightarrow 0$, shows that it is absent.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIV 1960 № 8

# КАЛОРИМЕТР С УСТАНАВЛИВАЮЩИМСЯ ТЕПЛОВЫМ ПОТОКОМ И АВТОМАТИЧЕСКИЙ КОМПЕНСАТОР

*В. А. Бакаев*

При измерении теплоемкости адсорбентов, насыщенных адсорбатом, в области мпературы его плавления наблюдается резкое возрастание теплоемкости [1, 2]. ля исследования этого явления требуется калориметр, непрерывно измеряющий висимость теплоемкости от температуры, т. е. калориметр непрерывного нагрева. целью пояснения принципа измерения теплоемкости, лежащего в основе предлагаего калориметрического метода, рассмотрим сечение составного цилиндра длины l, а внешней поверхности которого намотан нагреватель (рис. 1). Цилиндр помещен в адиабатическую оболочку. Тепловые приборы подобного типа описаны в работе [3]. Если некоторого момента нагреватель выделяет постоянное количество тепла *Q кал/сек.*, о по прошествии достаточного времени и ри условии постоянства тепловых параметов всех частей, скорость возрастания температуры в любой точке будет постоянна равна *Q/C град/сек.*, где *C* — теплоемость системы, в основном определяемая илиндром *1* (рис. 1)*. Исходя из этого ожно найти распределение температур по ечению, не решая уравнения теплопроодности. Поток тепла через поверхность адиуса $r$ слоя *2* (рис. 1), при отсутствии орцевых утечек, равен теплоемкости всех астей, заключенных внутри поверхности, множенной на скорость роста температуы, которая всюду постоянна. Так как емпература на всей поверхности, в силу имметрии задачи одинакова, поток тепла $q$ авен

$$q = k\frac{dT(r)}{dr}2\pi rl = \left[\frac{Q}{C}\right][\pi(r^2 - r_1^2)\ lc_2\rho + C_x + C_3], \qquad (1)$$

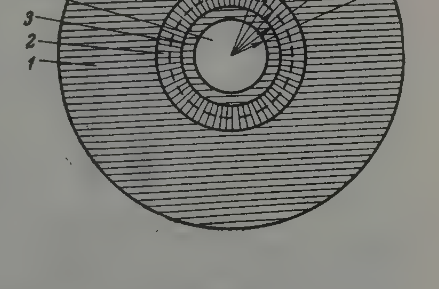



Рис. 1. *1* — медный термостат; *2* — слой теплоизолятора; *3* — слой из меди; *4* — исследуемое вещество

де $T(r)$ — температура на поверхности циндра радиуса $r$, $k$, $c_2$ и $\rho$ — соответственно теплопроводность, удельная теплоемкость и плотность вещества слоя *2*, $C_x$ — еизвестная теплоемкость цилиндра *4*, $C_3$ — теплоемкость слоя *3* и $l$ — длина цииндра. Интегрируя это уравнение от $r_1$ до $r_0$, получаем

$$\Delta T = EC_x + \Delta T_0, \qquad (2)$$

де

$$E = \left[\frac{Q}{C}\right]\left[\frac{1}{2\pi kl}\ln\frac{r_0}{r_1}\right],$$

$$\Delta T_0 = \left[\frac{Q}{C}\right]\left[\frac{c_2\rho}{2k}\left(\frac{r_0^2 - r_1^2}{2} - r_1^2\ln\frac{r_0}{r_1}\right) + \frac{C_3}{2\pi kl}\ln\frac{r_0}{r_1}\right],$$

$\Delta T = T(r_0) - T(r_1)$ — разность температур на обеих границах слоя *2*. Коэффициенты $E$ и $\Delta T_0$ являются постоянными прибора и при заданной скорости роста температуры пределяются калибровкой его по известному веществу. Из формул (1) и (2) следует, то поток тепла через слой *2* рис. 1, определяемый разностью температур $\Delta T$, автоматически устанавливается таким, чтобы скорость роста температур в части *3* и *4* была

* Действительно, если скорости возрастания температур в двух точках различы, то разность температур между ними будет увеличиваться, а с ней и тепловой пообк между соответствующими площадками.

такой же, как в 1 и 2, т. е. $\Delta T$ будет пропорциональна теплоемкости исследуемого ве-щества (цилиндр 4), независимо от его теплопроводности, а следовательно, и распре-деления температур в нем. Из сказанного следует, что предлагаемый калориметр обра-тен в принципе калориметру постоянного теплового потока, когда тепловой пото-между образцом и оболочкой поддерживается постоянным, а измеряется скорост-возрастания температуры образца.

Если $C_x$ изменяется, то будет изменяться также и $\Delta T$, причем, в силу термическо-инерции системы, $\Delta T$ будет отставать от того значения, которое соответствует формул-(2). Термическая инерция прибора не может быть равна нулю; она пропорциональн-теплоемкости $C_x$ и обратно пропорциональна теплопроводности слоя 2 рис. 1. С цель-уменьшения динамических ошибок из-за термической инерции при измерении теплоем-кости, резко изменяющейся в очень небольшом температурном интервале, нагрев ка-лориметра ведется с возможно малой скоростью ($2 \cdot 10^{-3}$ *град./сек.*). С этой же цель-в качестве теплоизолятора (2, рис. 1 был выбран висмут, обладающий срав-нительно высокой теплопроводностью. Кроме того, его температурный коэф-фициент расширения близок к меди, что обеспечивает надежный тепловой контак-на внешних поверхностях слоя 2 рис. 1 при изменении температуры. Конструк-ция калориметра представлена на рис. 2*а*. Чтобы изготовить висмутовый слой припаянный своими поверхностями к меди, медный блок на рис. 2*б*, со свобод-но скользящим поршнем 8 и кусочком висмута 9 нагревался в водороде (или вакууме) так, чтобы расплавившийся висмут заполнил зазор и припаялся к меди по всей поверхности. Затем детал-обрабатывалась согласно рис. 2*а*. В от-верстия 3, предварительно заполненные расплавленным припоем, вставлялась ба-тарея из восьми медь-константановых дифференциальных термопар в стеклян-ных трубочках, также заполненных при-поем, согласно рис. 2*в*, чтобы обеспе-чить надежный тепловой контакт. Ка-лориметр опускался в дьюаровский ста-кан емкостью 250 *см*$^3$, который для уменьшения тепловых утечек был поме-щен в грубую адиабатическую оболочку, состоящую из массивного дюралевого блока с нагревателем, теплоизолирован-ного снаружи слоем пенопласта. Гнездо для дьюара в блоке закрывалось сверху дюралевой пробкой. Нагреватель калори-метра (180 Ω) питался от двух аккумуля-торов ЗСТ-98; нагреватель оболочки — о-автотрансформатора, напряжение на ко-тором устанавливалось таким, что разность температур между калориметром и оболоч-кой, контролируемая дифференциальной термопарой, не превышала в процессе на-грева ± 0,2°. Из-за сравнительно высокой теплопроводности висмутового слоя и малой скорости нагрева, возникающая на дифференциальной термобатарее термо-э. д. с. очень мала, и для ее измерения нами была применена весьма чувствительная автоматическая компенсационная схема.

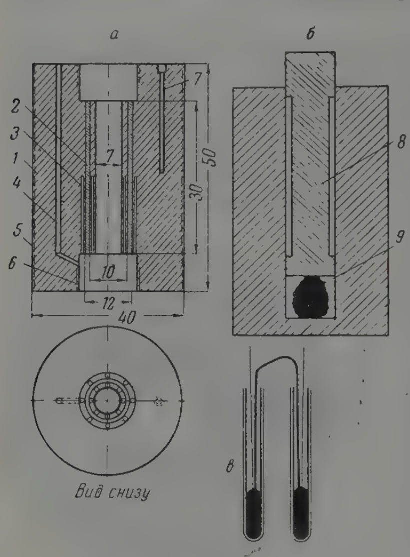



Рис. 2. Конструкция калориметра: 1 — медный термостат; 2 — висмутовая прослойка; 3 — отверстия для термопар; 4 — канал для выводов термопар; 5 — двузаходная резьба для нагревателя; 6 — резьба для пробки; 7 — отверстие для термометра

Преимущество автоматического компенсатора перед известной схемой гальвано-метра с обратной связью [4] заключается в том, что гальванометр и фотореле работают как нуль-индикатор, и не происходит потери чувствительности гальванометра. Схема изображена на рис. 3. В отличие от обычного компенсатора, компенсирующий сигнал с потенциометра ЭПП-09 (который на рис. 3 обозначен условно) снимался через дели-тель напряжения 1 и 2. Вследствие этого все термо-э. д. с., появляющиеся в контак-тах цепи, уничтожались на делителе, а нелинейность шкалы из-за очень малого тока, текущего по сопротивлениям 1 и 2, не составляла 0,1%. При появлении на батарее тер-мопар термо-э. д. с. $\Delta e$, зеркальце гальванометра поворачивается и разбалансирует фотореле. Двигатель *РД* будет перемещать каретку до тех пор, пока напряжение на сопротивлении 1 не уравновесит входной сигнал, и зеркальце не вернется в прежнее положение. Уравнение движения зеркальца будет не менее третьего порядка, поэтому понятие критического сопротивления теряет смысл. В схеме применялся гальванометр М 21/5 с критическим сопротивлением 1000 Ω, замкнутый на 20 Ω. Несмотря на это, время установления сигнала (определяемое типом ЭПП-09) составляло 2—5 сек. Од-нако для быстрых вибраций гальванометр оказывался короткозамкнутым, чем объяс-

тся устойчивость всей схемы против сотрясений. Переходная характеристика схе- может регулироваться изменением емкости $C$, без которой она будет либо колеба- ной, либо вовсе неустойчивой. Чувствительность схемы равна чувствительности I-09, умноженной на отношение сопротивлений *1* и *2*, при условии достаточного ения фотореле. Фотореле собрано на фотоэлементах СЦВ-3, зашунтированных стабильности сопротивлениями в $10^9$ Ω и помещенных в камеры, обозначенные ктиром на рис. 3. Перед камерами находится матовое стекло с наклеенной ленточ- из фольги. На ленточку наводится от осветителя полоска света, отраженная от

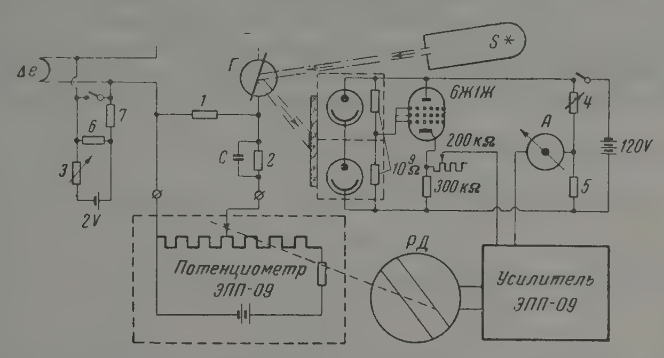



Рис. 3. **Автоматический компенсатор:** *Г* — гальванометр М 21/5; *S* — осветитель к гальванометру; *А* — микроамперметр; сопротивления из манганина: *1*—10Ω; *2*—$5\cdot10^5$Ω; *5*—$10^5$ Ω; *6*—1Ω; *7*—$10^5$ Ω; *3* и *4* магазины сопротивлений Р. 33; *С* — конденсатор КМБГ-6 μF

альца. Световой поток на фотоэлементе изменяется за счет изменения яркости всей поверхности, а не за счет изменения освещенной площади, как это имеет место в ветствующих конструкциях с призмой. Можно увеличивать яркость светового ка, не боясь вывести из строя рабочие участки фотоэлементов, и тем увеличить фициент усиления. Выходной сигнал делится в 1000 раз делителем в 200 kΩ, что видирует нестабильность усилителя постоянного тока. Узлы *6*, *7* и ключ служат расширения шкалы, а также для определения нуля. Ключ был сделан из меди и остатирован. Чувствительность схемы, составляя $2\cdot10^{-9}$ V, ограничивалась пол- ем нуля гальванометра, доходящего иногда до $5\cdot10^{-8}$ V в час, что учитывалось в ге. Гальванометр был помещен в воздушный термостат.

Для определения теплоемкости порошок или жидкость помещалась в тонкостен- стаканчик из нержавеющей стали, плотно входящий внутрь гнезда — рис. 2*а*. ез 3—5 мин. после включения нагревателей устанавливался тепловой режим. ала потенциометра градуировалась в величинах теплоемкости [формула (2)]. Для о термо-э. д. с., соответствующая величине $\Delta T_0$ (опыт с пустым стаканчиком) ком- сировалась делителем *6* и *3* (рис. 3). Цена деления шкалы, пропорциональная фициенту $E$, определялась в опытах с водой и ртутью. Расхождение составляло при воспроизводимости результатов ± 1—2% и точности записи ЭПП — 09±0,5%. оторая зависимость результатов от теплопроводности и сравнительно невысокая ность связаны с краевыми эффектами, которые уменьшаются по мере увеличения шения теплопроводности меди к теплопроводности изолятора. Для увеличения ности следует висмут заменить веществом с меньшей теплопроводностью, при этом ствительность пропорционально возрастает. Это, однако, приведет к увеличению мической инерции. Приведенная конструкция в силу малой термической инерции бна для исследования процессов типа фазовых переходов второго рода в широком ервале температур. Она удовлетворительно работает от — 150° до + 100° С.

Автор выражает благодарность Л. В. Радушкевичу, В. Ф. Киселеву и К. Г. Кра- сильникову за поддержку и ценные советы в работе.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
12.II.1960

ЛИТЕРАТУРА

W. A. Patric, W. A. Kemper, J. Phys. Chem., 42, 369, 1938.
В. А. Бакаев, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Докл. АН СССР, 125, 831, 1959.
А. В. Лыков, Теория теплопроводности, Гостехиздат. 1952, стр. 331.
П. Ф. Куликовский, Электричество, 3, 77, 1941.

## CALORIMETER WITH STEADY HEAT FLUX AND AUTOMATIC COMPENSATO

*V. A. Bakaev (Moscow)*

Summary

A calorimeter for measuring the anomalies in heat capacities during phase transitio has been described. The heat capacity is proportional to the temperature difference ar ing at the heat insulation layer around the specimen during continuous heating of t system. A description has also been given of an automatic compensator with galvanomet as zero instrument, which permits the emf to be recorded on an electronic potentiomete with sensitivity of $2.10^{-9}v$.

# ДИСКУССИЯ

## О ВЕЛИЧИНАХ $A$ и $E$, ВХОДЯЩИХ В УТОЧНЕННУЮ ФОРМУЛУ ДЛЯ РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ Г. М. ПАНЧЕНКОВА

*А. П. Торопов и Г. А. Бродская*

Г. М. Панченковым предложена уточненная формула для расчета вязкости жид-[...]тей [1]:

$$\eta = A'\rho^{4/3}T^{1/2}(e^{\varepsilon_0/RT} - 1), \tag{1}$$

[...] $\eta$ — вязкость, $\rho$ — плотность, $\varepsilon_0$ — энергия связи, определяемая уравнением (28) [...][1]:

$$\varepsilon_0 = 2\lambda_{i0}^{0} / \gamma_0. \tag{2}$$

[...]сь $\lambda_{i0}^0$ — внутренняя скрытая теплота испарения жидкости при абсолютном нуле, [...]— координационное число жидкости при абсолютном нуле. Коэффициент $A'$ опре-[...]яется уравнением (51) из [1] и, согласно Г. М. Панченкову, практически не зависит [...]температуры. Предложенная формула не содержит никаких эмпирических коэффи-[...]нтов и позволяет производить абсолютный расчет вязкости жидкостей. Однако [...]ие расчеты не могут быть проведены, так как не все величины, входящие в (1), изве-[...]ы. Поэтому Г. М. Панченков проверяет правильность своей формулы косвенным [...]ем, основываясь на независимости $\varepsilon_0$ и $A'$ от температуры. Приняв это во внима-[...] достаточно в (1) подставить величины вязкости и плотности для двух произволь-[...]выбранных температур, чтобы получив из (1) уравнение:

$$\eta_1\rho_2^{4/3}T_2^{1/2} / \eta_2\rho_1^{4/3}T_1^{1/2} = (e^{\varepsilon_0/RT_1} - 1)/(e^{\varepsilon_0/RT_2} - 1), \tag{3}$$

[...]делить из него величину $\varepsilon_0$. Затем из (1) находится $A'$. После этого можно рассчи-[...] вязкость жидкости при любой другой температуре, нужно лишь знать ее плот-[...]ь при этой температуре.

Такие расчеты Г. М. Панченков произвел для ряда жидкостей самой различной [...]роды [1, 2]. Из приводимых им результатов расчетов видно, что в ряде случаев [...]ница между экспериментально найденными и рассчитанными по (1) величинами вяз-[...]и составляет несколько процентов. В [1] автор считает такое совпадение хорошим [...] стр. 1401), в работе же, посвященной расчетам вязкости жидких металлов [2], [...]сняет расхождения неточностью экспериментальных данных.

Если при измерении вязкости какой-либо жидкости вкралась некоторая система-[...]ская ошибка, то между истинной и экспериментально найденной вязкостью будет [...]ествовать простое соотношение:

$$\eta_{\text{эксп}} = n\eta_{\text{ист}}, \tag{4}$$

[...] $n$ может принимать самые различные положительные значения, но в серии измере-[...] проводимых на одном и том же приборе (как это и делается в подавляющем боль-[...]стве случаев при исследованиях зависимости вязкости от температуры), остается [...]оянной. Нетрудно заметить, что расчет вязкости по способу Г. М. Панченкова не [...]ет обнаружить такого рода ошибку; она изменит только величину $A'$, рассчитан-[...] же значения вязкости будут совпадать с экспериментально найденными. Слу-[...]ые ошибки измерений при расчетах вязкости по этому способу должны прояв-[...]ся в виде беспорядочных по величине и по знаку отклонений экспериментально [...]енных значений вязкости от рассчитанных. Если рассмотреть отклонения расчета [...]ксперимента, приводимые в [1, 2], легко заметить, что в большинстве случаев [...] 14 жидкостей из общего числа 21) с изменением температуры такого беспорядоч-[...] разброса отклонений не наблюдается, а обнаруживается довольно отчетливая [...]номерность изменения их величин. Чаще всего при более низких температурах [...]юдаются отрицательные отклонения, с повышением температуры они постепенно [...]ьшаются и наконец меняют знак. С дальнейшим повышением температуры поло-[...]льные отклонения растут, проходят через максимум и выше некоторой темпера-[...] снова становятся отрицательными. Как положительные, так и отрицательные [...]онения в ряде случаев достигают нескольких процентов. Такая многократно на-

блюдаемая отчетливая закономерность наводит на мысль о том, что или обе величины считающиеся не зависимыми от температуры — $A'$ и $\varepsilon_0$, или одна из них, вопрек мнению Г. М. Панченкова, заметно изменяются с температурой. Для того, чтобы про верить это предположение, можно воспользоваться уравнением:

$$\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} = \frac{4}{3}\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT} + \frac{1}{2T} = \frac{\varepsilon_0 e^{\varepsilon_0/RT}}{RT^2\left(e^{\varepsilon_0/RT}-1\right)}, \quad (5$$

которое получается логарифмированием и последующим дифференцированием ( по температуре ($\varepsilon_0$ и $A'$ при этом рассматриваются согласно Г. М. Панченкову, ка

Таблица 1

**Значения $A'$ и $\varepsilon_0$ (*ккал/моль*) для некоторых веществ при разных температурах, вычисленные по уравнениям (5) и (1)**

| $T$ | $\lg A'$ | $\varepsilon_0$ |
|---|---|---|
| *н*-Гептан [3,4] | | |
| 313,2 | $\bar{5}$,287 | 1,79 |
| 363,2 | — | 2,02 |
| 413,2 | — | 2,34 |
| 463,2 | 6,978 | 2,30 |
| *н*-Октан [4,5] | | |
| 285,4 | $\bar{5}$,178 | 2,06 |
| 371,7 | $\bar{5}$,176 | 2,07 |
| Метанол [4,5] | | |
| 273,2 | $\bar{6}$,872 | 2,43 |
| 333,2 | $\bar{6}$,749 | 2,60 |
| Этанол [4,5] | | |
| 280,4 | $\bar{6}$,430 | 3,42 |
| 346,8 | $\bar{6}$,347 | 3,98 |
| Пропанол-1 [4,5] | | |
| 280,6 | $\bar{6}$,004 | 4,35 |
| 366,3 | $\bar{7}$,979 | 4,40 |
| Этилиодид [4,5[ | | |
| 273,5 | $\bar{6}$,975 | 1,61 |
| 336,9 | $\bar{5}$,013 | 1,56 |
| Бензол [4,5] | | |
| 283,2 | $\bar{5}$,709 | 2,61 |
| 333,2 | $\bar{5}$,878 | 2,29 |

| $T$ | $\lg A'$ | $\varepsilon_0$ |
|---|---|---|
| Толуол [4;5] | | |
| 273,5 | $\bar{6}$,952 | 2,20 |
| 373,2 | $\bar{6}$,091 | 1,86 |
| Метилэтилкетон [4,5] | | |
| 273,5 | $\bar{4}$,243 | 0,663 |
| 321,9 | $\bar{4}$,036 | 0,758 |
| 349,5 | $\bar{5}$,961 | 0,800 |
| Натрий [2] | | |
| 393,6 | $\bar{5}$,743 | 1,54 |
| 562,2 | $\bar{5}$,861 | 1,36 |
| Олово [2] | | |
| 613,2 | $\bar{5}$,402 | 1,29 |
| 973,2 | $\bar{5}$,520 | 1,05 |
| Нитрат натрия [4,5] | | |
| 591,2 | $\bar{5}$,481 | 5,33 |
| 681,2 | $\bar{5}$,382 | 3,61 |
| Нитрат лития [4,6] | | |
| 543,2 | $\bar{5}$,587 | 3,89 |
| 573,2 | $\bar{5}$,318 | 4,43 |
| 676,2 | $\bar{6}$,696 | 9,37 |
| Хлорное олово [1] | | |
| 303,2 | $\bar{6}$,015 | 3,06 |
| 333,2 | $\bar{5}$,664 | 0,88 |

| $T$ | $\lg A$ | $\varepsilon_0$ |
|---|---|---|
| Ртуть [2] | | |
| 273,2 | $\bar{5}$,254 | 0,595 |
| 373,2 | — | 0,407 |
| 423,2 | — | 0,230 |
| 463,2 | $\bar{4}$,539 | 0,050 |
| 473,2 | — | <0 |
| 573,2 | — | <0 |
| Водород [1] | | |
| 15,39 | $\bar{3}$,291 | 0,047 |
| 18,95 | $\bar{3}$,867 | 0,024 |
| 19,66 | — | <0 |
| Азот [1,7] | | |
| 69,1 | $\bar{5}$,745 | 0,4 |
| 80,0 | — | 0,29 |
| 90,1 | — | 0,17 |
| 111,2 | $\bar{5}$,528 | 0,03 |
| Хлор [1] | | |
| 202,7 | $\bar{5}$,773 | 0,63 |
| 228,1 | $\bar{5}$,786 | 0,66 |

постоянные). Определив истинные температурные коэффициенты вязкости и плот сти какого-либо вещества при некоторой температуре и подставив эти величины в ( мы можем найти значение $\varepsilon_0$ при этой температуре. Зная $\varepsilon_0$ мы сможем найти и зна ние $A'$ при той же температуре, воспользовавшись (1). Если такие расчеты произве при нескольких температурах, то, согласно Г. М. Панченкову, при всех взятых т пературах величины $\varepsilon_0$ и $A'$ должны практически совпадать. Подобные расчеты бы проделаны нами для некоторых веществ. Истинные температурные коэффициенты в кости и плотности определялись или графическим дифференцированием по сглаж ным кривым или аналитически из интерполяционных формул, если последние и лись. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, для большинства приведенных в ней веществ значения и $\varepsilon_0$, вычисленные для разных температур, действительно обнаруживают заметн изменения. В двух же случаях — для ртути и водорода — выше некоторой темпе

ры $\varepsilon_0$ становится отрицательной, что приводит к получению из (1) отрицательных чений также и для $A'$.

Высказанное выше предположение можно дополнительно проверить и другим пу-, а именно — воспользовавшись методом расчета $A'$ и $\varepsilon_0$, применяемым Г. М. Пан-ковым. Величину $\varepsilon_0$ Г. М. Панченков получает решением уравнения (3), а затем (1) находит значение $A'$. Так как $\varepsilon_0$ и $A'$ рассматриваются Г. М. Панченковым как ичины постоянные, то при вычислении $A'$ можно использовать данные для любой пературы. При этом во всех случаях должны получаться практически одинаковые чения $A'$. С другой стороны, если $A'$ известен, т. е. найден решением (1) при неко-ой температуре, то после подстановки в (1) найденного значения $A'$ решение (1) осительно $\varepsilon_0$ при любой температуре должно дать значение $\varepsilon_0$, практически совпа-

Таблица 2

**Результаты расчетов по уточненной формуле Г. М. Панченкова [1]**

| щество | Вода | Хлорное олово | Аллилпипери-дилтиомочевина | Ртуть |
|---|---|---|---|---|
| $T_1$ | 273,2 | 298,2 | 298,2 | 253,2 |
| $\eta_1$ | $17{,}938\cdot10^{-3}$ | $9{,}19\cdot10^{-3}$ | 3,5309 | $1{,}85\cdot10^{-2}$ |
| $\rho_1$ | 0,99987 | 2,2235 | 1,0805 | 13,6450 |
| $T_2$ | 323,2 | 323,2 | 323,2 | 423,2 |
| $\eta_2$ | $5{,}492\cdot10^{-3}$ | $6{,}60\cdot10^{-3}$ | 0,55029 | $1{,}09\cdot10^{-2}$ |
| $\rho_2$ | 0,98807 | 2,1496 | 1,0669 | 13,2319 |
| $T_3$ | 373,2 | 343,2 | 353,2 | 623,2 |
| $\eta_3$ | $2{,}839\cdot10^{-3}$ | $6{,}00\cdot10^{-3}$ | 0,09333 | $0{,}90\cdot10^{-2}$ |
| $\rho_3$ | 0,95838 | 2,0966 | 1,0451 | 12,7546 |
| $\varepsilon_0{}'$ | 3927,9 | 1774 | 13979 | 288,2 |
| $A'^2$ | $7{,}8309\cdot10^{-7}$ | $9{,}6692\cdot10^{-6}$ | $1{,}049\cdot10^{-11}$ | $4{,}609\cdot10^{-5}$ |
| $\eta_2{}^3$ | $6{,}275\cdot10^{-3}$ | $7{,}16\cdot10^{-3}$ | 0,58670 | $1{,}214\cdot10^{-2}$ |
| $\Delta\eta$ | +14,3% | +8,5% | +6,6% | +11,0% |
| $A'^4$ | $6{,}8541\cdot10^{-7}$ | $8{,}9142\cdot10^{-6}$ | $9{,}839\cdot10^{-12}$ | $4{,}137\cdot10^{-5}$ |
| $\Delta A'$ | —12,5% | —7,8% | —6,2% | —10,3% |
| $\varepsilon_0{}^5$ | 3842,7 | 1725 | 13938 | 263,2 |
| $\Delta\varepsilon_0$ | —2,2% | —2,8% | —0,3% | —8,8% |

Вычисленная по данным для $T_1$ и $T_3$. [2] Вычисленный по данным для $T_1$ или [3] Рассчитанная по Г. М. Панченкову [1]. [4] Вычисленный для $T_2$ при $\varepsilon_0$, вычи-нной по данным для $T_1$ и $T_3$. [5] Вычисленная для $T_2$ при $A'$, вычисленном по ным для $T_1$ или $T_3$.

щее с вычисленным по уравнению (3). Если же $A'$ и $\varepsilon_0$ не являются постоянными ве-инами, т. е. изменяются с температурой, то совпадающие значения $A'$ и $\varepsilon_0$ будут учаться только для тех температур, которые использованы в (3) при вычислении для других температур значения $A'$ и $\varepsilon_0$ будут иными.

Такие расчеты нами проведены для следующих четырех веществ: воды, хлорного ва, аллилпиперидилтиомочевины и ртути. При расчетах нами использованы те же ериментальные данные и те же температурные интервалы, какие использовались 1. Панченковым [1, 2, 8]. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, значения $\varepsilon_0$ и $A'$, найденные двумя описанными выше спо-ми, не совпадают и расхождение между ними* превышает то, которое может быть зано ошибками опыта. Следовательно, для приведенных в табл. 2 веществ наблю-ся заметное изменение с температурой $\varepsilon_0$ и $A'$. Из табл. 2 видно также, что и рас-вязкости по методу Г. М. Панченкова для этих веществ приводит к значительным бкам. Таким образом расчетами, проведенными по методу Г. М. Панченкова, еще подтверждается предположение о том, что $A'$ и $\varepsilon_0$ изменяются с температурой.

Расчетом по методу Г. М. Панченкова можно также продемонстрировать, что $\varepsilon_0$ ледовательно, $A'$ могут принимать отрицательные значения. Используя данные ртути: при 473,2° K, $\eta = 0{,}0101$ и $\rho = 13{,}1127$ и при 573,2° K, $\eta = 0{,}0092$ и $\rho =$ 2,8747 [5, 9], получаем следующие значения: $\varepsilon_0 = -305$ *кал/мол*, $A' = -5{,}42\times$ $^{-5}$. Разумеется, точность расчета $\varepsilon_0$ и $A'$ здесь невелика, так как в этом температур-интервале при отрицательных значениях $\varepsilon_0$ правая часть (3) медленно изменяется менением $\varepsilon_0$, однако, даже допустив, что величина вязкости ртути при 200° опре-на с ошибкой — 1%, а при 300° — с ошибкой +1%, мы и в этом случае получим цательное значение энергии связи.

* Кроме лишь одной цифры.

## Выводы

Таким образом, показано, что $\varepsilon_0$ и $A'$, входящие в уравнение Г. М. Панченко (1), являются функциями температуры и могут принимать отрицательные значени что противоречит тому физическому смыслу, какой придается им автором. Отсю следует, что некоторые теоретические положения, при помощи которых Г. М. Панче ков обосновывает предложенную им формулу для расчета вязкости жидкостей, ( нуждаются в пересмотре.

Среднеазиатский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступила 21.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, Ж. физ. химии, 24, 1390, 1950.
2. Г. М. Панченков, Докл. АН СССР, 79, 985, 1951.
3. Х. Халилов, Ж. экспер. и теор. физ., 9, 335, 1939.
4. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологич ских величин, т. 5, М., 1930.
5. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологич ских величин, т. 10, М., 1933.
6. R. S. Dantuma, Z. anorgan. Chem., 175, 1, 1928.
7. Справочник химика, т. I, М.— Л., 1951, стр. 878.
8. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей. Гостоптехиздат, М.— Л 1947.
9. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологическ величин, т. 2. М., 1929.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 8

# О СТАТЬЕ А. П. ТОРОПОВА И Г. А. БРОДСКОЙ «Б УТОЧНЕННОЙ ФОРМУЛЕ РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ Г. М. ПАНЧЕНКОВА»

*Г. М. Панченков*

В рассматриваемой статье [1] А. П. Торопов и Г. А. Бродская путем расчетов аются доказать, что величины $A'$ и $\varepsilon_0$, входящие в выведенную мной формулу вязи жидкостей, зависят от температуры.

То, что величина $A'$ зависит от температуры вытекает, как это было показано оих работах [2], из физического смысла этой величины и поэтому не требует новых азательств. В коэффициент $A'$ входит множитель $e^{-\Delta S/R}$. Величина $\Delta S$ есть изменe энтропии при образовании одной связи в расчете на один моль. Эту величину, это было показано мной [2], только в узком температурном интервале можно счи- не зависимой от температуры. Найти зависимость $A'$ от температуры пока затрудельно из-за отсутствия экспериментальных данных по зависимости координацион- числа жидкостей от температуры. Поэтому я в своих расчетах вязкости жидко- исходил из упрощающего предположения, что $A'$ в нешироком температурном рвале остается постоянной. Такое предположение приводит к тому, что в некоых случаях рассчитанные значения вязкости отличаются от экспериментально енных на несколько процентов, и, кроме того, иногда наблюдается закономернос онение рассчитанных значений вязкости от экспериментальных.

Доказательство зависимости величины $A'$ от температуры, примененное А. П. Тоовым и Г. А. Бродской, основано на расчете этой величины из моей формулы вязи жидкостей путем подстановки в нее рассчитанных значений $\varepsilon_0$ при различных ературах.

Для расчета величины $\varepsilon_0$ при различных температурах А. П. Торопов и Г. А. Брод- применяют два метода, с которыми нельзя согласиться, так как при расчетах авы полагают, что $A'$ не зависит от температуры. Очевидно, если положить $A'$ не исящей от температуры, то при расчетах величины $\varepsilon_0$, вопреки ее смыслу, будет податься некоторый ход ее с температурой. Последний не будет отвечать свойствам ичины $\varepsilon_0$, а будет обязан своим появлением некорректности такого способа рас. Разумеется, что использовать полученные таким образом значения $\varepsilon_0$ для расче- величины $A'$ при различных температурах нельзя. Однако авторы это делают.

Первый метод, предложенный А. П. Тороповым и Г. А. Бродской для расчетов ений величины $\varepsilon_0$ при различных температурах, заключается в том, что величина вычисляется из выражения:

$$\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}=\frac{4}{3}\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT}+\frac{1}{2T}-\frac{\varepsilon_0 e^{\varepsilon_0/RT}}{RT^2\left(e^{\varepsilon_0/RT}-1\right)}, \quad (1)$$

орое получается логарифмированием и последующим дифференцированием предлоного мной уравнения температурной зависимости вязкости жидкостей, при усло, что $A'$ и $\varepsilon_0$ считаются постоянными величинами. Очевидно, что это условие не годно для выяснения вопроса, зависит ли $\varepsilon_0$ от температуры, поскольку в нем не ено, что $A'$ есть функция температуры. Однако, несмотря на это, авторы [1], польсь выражением (1), вычисляют значение $\varepsilon_0$ для данной температуры и затем, подляя это значение в формулу для вязкости жидкостей, находят значение $A'$. При для разных температур они получают различные значения $\varepsilon_0$, вопреки смыслу величины. Эти значения, как уже было сказано, оказываются различными для ых температур потому, что в выражении (1) не учтена зависимость $A'$ от темпераы.

Если учесть, что $A'$ зависит от температуры, то после логарифмирования и диффецирования получится не выражение (1), а

$$\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}=\frac{1}{A'}\frac{dA'}{dT}+\frac{4}{3}\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT}+\frac{1}{2T}1\;\frac{\varepsilon_0 e^{\varepsilon_0/RT}}{RT^2\left(e^{\varepsilon_0/RT}-1\right)}. \quad (2)$$

Появление в правой части уравнения (2) слагаемого $\frac{1}{A'}\frac{dA'}{dT}$ существенно отразита вычисляемом значении величины $\varepsilon_0$. Величина $A'$ имеет порядок, лежащий в целах $10^{-5}$—$10^{-6}$, поэтому, даже при небольших значениях производной $dA'/dT$ ичина $(1/A)(dA'/dT)$ будет достаточно большой и ею пренебрегать нельзя.

Использовать выражение (2′) для расчетов значения $\varepsilon_0$ нельзя, так как для это нужно знать не только значение $A'$, но и $dA'/dT$. Последние величины, как сказа выше, в настоящее время из-за отсутствия экспериментальных данных по зависимос координационных чисел жидкостей от температуры рассчитать нельзя.

Второй метод проверки, зависят ли величины $A'$ и $\varepsilon_0$ от температуры, примене ный А. И. Тороповым и Г. А. Бродской, также не состоятелен. Они предлагают ра считывать значение $\varepsilon_0$ для разных температур из выражения:

$$\eta_1\rho_2^{4/3}T_2^{1/2} / \eta_2\rho_1^{4/3}T_1^{1/2} = (e^{\varepsilon_0/RT_1} - 1) / (e^{\varepsilon_0/RT_2} - 1), \quad (3$$

которое получается, если записать предложенную мной формулу вязкости для дву разных температур и разделить полученные выражения друг на друга, при услови что $A'$ не зависит от температуры. Но именно это условие делает формулу (3) непр годной для выяснения вопроса о том, зависит ли $\varepsilon_0$ от температуры. При выяснен этого вопроса необходимо учитывать, что $A'$ зависит от температуры, и тогда выраж ние (3) нужно записать:

$$\eta_1\rho_2^{4/3}T_2^{1/2} / \eta_2\rho_1^{4/3}T_1^{1/2} = A_1' (e^{\varepsilon_0/RT} - 1) / A_2' (e^{\varepsilon_0/RT} - 1), \quad (3$$

т. е. в виде одного уравнения с тремя неизвестными. Очевидно, что решить таким обр зом, зависит или нет величина $\varepsilon_0$ от температуры, нельзя.

Таким образом формулы (1) и (3) принципиально не пригодны для решения во роса о зависимости величины $\varepsilon_0$ от температуры, а следовательно, и выводы Л. П. Т ропова и Г. А. Бродской, основанные на расчетах по этим формулам значений $\varepsilon_0$ верны.

При этом нужно заметить, что и арифметические расчеты проведены авторами [ недостаточно корректно. Это можно видеть из таблицы, в которой приводятся коэфф циенты вязкости, рассчитанные по моей формуле с использованием значений $A'$ и $\varepsilon$ вычисленных А. П. Тороповым и Г. А. Бродской [1], экспериментальные значени коэффициентов вязкости и процент расхождения $\Delta\eta$%.

| Вещество | $T$, °K | Вычисленные А. П. Тороповым и Г. А. Бродской | | $\eta$ | | $\Delta\eta$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | lg $A'$ | $\varepsilon_0$, ккал/моль | вычисл. | экспер. | |
| Водород | 15,39 | $\bar{3}$,291 | 0,0474 | $9{,}14\cdot10^{-4}$ | $2{,}00\cdot10^{-4}$ | 357 |
| | 18,95 | $\bar{3}$,867 | 0,0245 | $8{,}87\cdot10^{-4}$ | $1{,}43\cdot10^{-4}$ | 586 |
| Четыреххлористое олово | 303,2 | $\bar{6}$,015 | 3,06 | $8{,}75\cdot10^{-3}$ | $1{,}43\cdot10^{-3}$ | 9 |
| | 333,2 | $\bar{5}$,664 | 0,88 | $6{,}14\cdot10^{-3}$ | $6{,}30\cdot10^{-3}$ | 1 |
| Азотнокислый натрий | 591,2 | $\bar{5}$,481 | 5,33 | $16{,}02\cdot10^{-2}$ | $2{,}78\cdot10^{-2}$ | 471 |
| | 681,2 | $\bar{5}$,382 | 5,61 | $1{,}90\cdot10^{-2}$ | $1{,}9\ \cdot10^{-2}$ | 0 |
| Ртуть | 273,2 | $\bar{5}$,254 | 0,595 | $1{,}92\cdot10^{-2}$ | $1{,}68\cdot10^{-2}$ | 12 |
| | 463,2 | $\bar{4}$,539 | 0,05 | $1{,}288\cdot10^{-2}$ | $1{,}026\cdot10^{-2}$ | 25 |

Если расчет был сделан правильно, то рассчитанные значения вязкости должн были бы совпадать с экспериментальными, так как именно из них А. П. Торопов Г. А. Бродская рассчитывали значения lg$A'$ и $\varepsilon_0$, приведенные в таблице. Таким о разом обратный расчет показывает некорректность расчетов А. П. Торопова Г. А. Бродской.

В случае ртути нельзя рассчитывать $A'$ и $\varepsilon_0$ для узкого интервала температу так как поскольку при этом из-за того, что $\eta_1\rho^{4/3}T_2^{1/2}/\eta_2\rho_1^{4/3}T_1^{1/2} \approx 1$ ошибка в определе нии величин $A'$ и $\varepsilon_0$ может быть очень велика. Отрицательные значения для $\varepsilon_0$ $A'$ при этом, разумеется, не получаются. То, что по вычислениям А. П. Торопова Г. А. Бродской $\varepsilon_0$ и $A'$ оказались отрицательными, объясняется тем, что они испол зовали узкий интервал температур и некорректно проводили расчеты.

## Выводы

С методами расчета величин $A'$ и $\varepsilon_0$, примененными А. П. Тороповым и Г. А. Брод ской для доказательства зависимости этих величин от температуры, нельзя согласиться а следовательно, и выводы, полученные на основании этих расчетов, не имеют убед тельной мотивировки.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 10.III.1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Торопов и Г. А. Бродская, Ж. физ. химии, 34, 1879, 1960.
2. Г. М. Панченков, Ж. физ. химии, 24, 1390, 1950.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 8

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

# К ВОПРОСУ О РАЗРЯДЕ ИОНОВ ЛАНТАНА НА РТУТНОМ КАТОДЕ

*Лю Шоу-жун, Г. М. Будов и С. И. Жданов*

Амальгамы лантана и ряда других редкоземельных элементов обычно получаются лектролизом спиртовых растворов безводных хлоридов на ртутном катоде [1]. Имеется указание [2] на образование амальгамы лантана при электролизе водных астворов, но с очень малым выходом по току. Вместе с тем высказывалось мнение 3], что трех- и четырехвалентные металлы при электролизе водных растворов их соей амальгам вообще не образуют. Машеком [4] были развиты представления, соглас- о которым, полярографические волны, наблюдающиеся в водных растворах ряда выоковалентных металлов (Th, Zr, Al, Be), ранее приписывавшиеся разряду ионов с бразованием амальгам, в действительности соответствуют выделению водорода из олекул воды гидратной оболочки, например по реакции:

$$Th\,(H_2O)_x^{4+} + 4e \rightarrow Th\,(OH)_4\,(H_2O)_{x-4} + 2H_2.$$

ту точку зрения разделяют также Я. П. Страдинь и Л. К. Лепинь [5].

Полярографическая литература содержит крайне противоречивые сведения о еханизме разряда ионов высоковалентных, и в том числе редкоземельных, элеменов. Так, в работе [6] содержится вывод, что ионы $Zr^{4+}$ из водных растворов разряаются на ртутном катоде до металла, причем авторы утверждают, что они наблюали образование осадка металлического циркония. По мнению Ноддака и Брукля [7], оны редкоземельных элементов из водных растворов разряжаются на капельном тутном катоде с образованием амальгам. Хамагупи, Хашимото и Нарусава [8] итают, что волна лантана на фоне KCl или $(CH_3)_4NCl$ соответствует разряду до меалла, а волна иттрия — выделению водорода. Основанием для такого заключения послужил тот факт, что в растворах $YCl_3$ выделяются пузырьки газа, а в растворах $aCl_3$ — нет. Трейндл [9] отрицает возможность восстановления лантанидов на ртутом катоде из водных растворов до металлического состояния. Продуктами электроиза он считает соединения типа $LaHX_2$, $LaH_2X$ и $LaH_3$, где X — галоид.

В последнее время было опубликовано несколько работ [10], в которых изучалось разование амальгам при электролизе водных растворов солей редкоземельных элеентов, содержащих сильные комплексообразователи, и было показано, что из этих астворов амальгамы могут быть получены с высокими выходами по веществу.

Таким образом, литературные данные свидетельствуют по крайней мере о трудсти образования амальгам при электролизе водных растворов простых солей редземельных элементов. Очевидно, это объясняется главным образом высокой активстью амальгам редкоземельных элементов, которые легко выделяют водород из ды, причем в результате наступает гидролиз с выделением основных солей. Возжно, что комплексообразование предотвращает гидролиз и благоприятствует обраванию амальгам тем, что металл остается в растворенном состоянии.

При исследовании механизма разряда ионов многовалентных металлов решаюе значение должен иметь анализ ртутной фазы в процессе электролиза. Нами была едпринята попытка применить метод меченых атомов для обнаружения лантана в утной фазе при электролизе водных растворов его соли с ртутным катодом.

Для получения амальгамы и определения ее концентрации нами использована тодика, разработанная для измерения токов обмена на амальгамах [11]. Электролиз ртутным катодом водных растворов хлористого лантана различных концентраций, ченных изотопом $La^{140}$, проводился в верхней ячейке. Раствор и ртуть в процессе ктролиза перемешивались струей очищенного азота. Потенциал катода поддержиался равным — 2,1 V (н. к. э.). Электролиз при более отрицательных потенциалах проводился из-за обильного выпадения основных солей лантана. Для поддержания стоянства кислотности раствора в ячейку периодически добавлялась дважды перегнная соляная кислота. После пропускания примерно трехкратного количества ктричества, необходимого для полного осаждения лантана, часть ртути сливалась

в нижнюю ячейку без прекращения электролиза. Трубка, по которой переливалась ртуть, на 6 *мм* поднималась над дном верхней ячейки, этим предотвращалось попадание активного раствора в нижнюю ячейку. Затем ртуть обрабатывалась 0,1 *N* раствором соляной кислоты, который предварительно насыщался азотом. Ртуть и раствор перемешивались магнитной мешалкой. Периодически в цилиндрическую стеклянную кюветку с двойными стенками, надетую на цилиндрический стеклянный $\gamma$-счетчик Гейгера—Мюллера, передавалась проба раствора, которая после измерения радиоактивности возвращалась в раствор.

При низкой кислотности раствора (0,01 *M*) потенциал — 2,1 V достигался при столь малой плотности тока, что даже 10—11-часовой электролиз не дал амальгамы лантана в измеримой концентрации. При кислотности раствора 0,03—0,4 *M* 2—5-часовым электролизом 0,1 *M* хлористого лантана были получены $10^{-4}$—$10^{-2}$ *M* амальгамы лантана. В более кислых растворах плотность тока настолько высока, что раствор нагревается до кипения.

Отсутствие образования заметных количеств амальгамы лантана в слабокислых растворах, по всей вероятности, следует объяснить интенсивным выпадением основных солей в этих условиях.

Так как электричество в основном расходуется на выделение водорода, то выход по току не высок (менее 0,1%). Таким образом, эти опыты показывают, что разряд ионов лантана с образованием амальгамы при электролизе водных растворов хлористого лантана с ртутным катодом хотя и имеет место, но с очень небольшим выходом по току.

Академия наук СССР
Институт электрохимии

Поступила
5.IV.1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. «Неорганические синтезы», Сборник 1, ИИЛ, М., 1951, стр. 19.
2. B. S. Hopkins, L. F. Audrieth, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **66**, 135, 1934.
3. W. Kettembeil, Z. anorgan. Chem., **38**, 213, 1904.
4. J. Mašek, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 159, 1959.
5. Я. П. Страдинь, Л. К. Лепинь, Изв. АН ЛатвССР, № 9, 97, 1958.
6. A. W. Laubengayer, R. B. Eaton, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2704, 1940.
7. W. Noddack, A. Bruckl, Angew. Chem., **50**, 362, 1937.
8. H. Hamagushi, J. Hashimoto, Y. Narusawa, J. Chem. Soc. Japan, **80**, 43, 1959.
9. L. Treindl, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 3389, 1959.
10. Д. И. Рябчиков, Ю. С. Скляренко, Н. С. Строганова, Ж. неорган. химии, **1**, 1954, 1956; **4**, 1985, 2682, 1959; В. П. Шведов, Фу И-бей, Радиохимия, **2**, 57, 1960.
11. В. В. Лосев, Докл. АН СССР, **100**, 111, 1955; Г. М. Будов, В. В. Лосев, Докл. АН СССР, **122**, 90, 1958.



## ЕВГЕНИЙ ИВАНОВИЧ ШПИТАЛЬСКИЙ

(К 80-летию со дня рождения)

12 октября 1959 г. исполнилось 80 лет со дня рождения выдающегося советского ...зико-химика, профессора Московского университета, члена-корреспондента Ака...емии наук СССР Евгения Ивановича Шпитальского.

Евгений Иванович родился в г. Ардагане Карской области. После окончания гим...азии в Ереване Евгений Иванович поступил на физико-математический факультет ...осковского университета. Однако в университетском обучении у Евгения Ивановича ...казался вынужденный перерыв, так как он был выслан в Тулу за участие в студен...ческих беспорядках. В 1904 г. Евгений Иванович окончил университет и был оставлен ...роф. И. А. Каблуковым при университете для подготовки к профессуре. Эта подго...овка началась с длительной научной командировки за границу, где Евгений Ивано...ич более двух лет (1905 –1907 гг.) проработал в области катализа в Гейдельберге в ...аборатории Бредига — одного из ведущих тогда физико-химиков Германии.

По возвращении в Москву Евгений Иванович занимает место ассистента при ка...едре неорганической химии и организует большой физико-химический практикум по ...лассической оствальдовской программе. Он составляет руководство к этому практи...уму и лично руководит им до первой мировой войны, когда приобретает энергичного ...омощника в лице своего ученика Н. П. Петина, впоследствии профессора Москов...кого университета. К этому же времени относится начало классических работ ... И. Шпитальского по гомогенному катализу, которые можно считать центром его ...аучной деятельности. Это было время, когда в гетерогенном катализе господствовал ...двинутый Нернстом и Боденштейном принцип диффузионной кинетики. Этот принцип ...одвигал на задний план химизм взаимодействия субстрата с поверхностью катали...тора, игнорировал образование промежуточных продуктов в катализе и выдвигал ... качестве стадии, определяющей скорость, подвод и отвод реагирующих веществ и ...родуктов реакции к поверхности и от поверхности катализатора. В области гомоген...ого катализа формировались основы теории промежуточных продуктов, которой ...риходилось выдерживать сильный напор со стороны оствальдовской энергетики, ...ссматривавшей катализ вне материального контакта субстрата и катализатора, что ...шло свое выражение в принципе независимого протекания реакций в общей среде. ... химической кинетике господствовал закон действия масс в классической форме ...льберга и Вааге с целыми и неизменными порядками, под которые старались, тем ...и иным способом, подводить химические и каталитические процессы.

В период работы у Бредига Е. И. Шпитальскому удалось открыть новый тип ката...тического процесса—разложение перекиси водорода бихроматом, который оказался ...нетически совершенно отличным от всех до сих пор известных случаев катализа.

Нужно сказать, что этот процесс еще ранее изучался крупным немецким химиком ...зенфельдом, но этот исследователь не учел каталитического характера данной ...акции. Это упущение Ризенфельда в значительной мере обусловливалось резко ано...льным характером процесса, когда скорость реакции вместо того, чтобы падать с

уменьшением концентрации перекиси водорода, согласно закону действующих масс, возрастала к концу реакции, давая на кривой острый максимум. Это необычайное явление не было понято Ризенфельдом и другими исследователями и помешало истолкованию этого процесса как каталитического. Е. И. Шпитальский сделал крупный шаг вперед, не только допустив возможность, но и доказав в результате дискуссии с Ризенфельдом, что этот процесс, несмотря на всю аномалию своей кинетики, является подлинным катализом. Мало того, он показал, что, меняя pH среды, можно для этого катализа получить всю гамму переходов от обычного первого порядка к резко аномальным кинетическим кривым. Эта работа Е.И.Шпитальского сыграла большую роль в теории промежуточных продуктов потому, что она впервые столкнула его и других исследователей с явным отступлением от классического закона действия масс в области гомогенного катализа,где уже никак нельзя было думать ни о диффузионных, ни о каких-либо других осложнениях процесса.

Мировая война 1914 г. и последовавшая затем гражданская война отвлекли Е. И. Шпитальского от его научных работ и заставили переключиться на оборонно-химические проблемы. В сотрудничестве с А. В. Памфиловым, К. Г. Хомяковым, Е. А. Шиловым, В. В. Разумовским, Э. Ф. Краузе, М. Г. Столицей, В. С. Зайковым, Е. Ф. Деньгиным и другими он выполняет ряд важных работ. Сюда относится получение хлоратных и перхлоратных порохов (вместе с электрохимическим получением самих хлоратов и перхлоратов) и синтез фосгена, весьма удачно производственно оформленный Е. И. Шпитальским и его сотрудниками.

Следует отметить ярко выраженную у Евгения Ивановича черту изобретательства, опирающегося на прочный научный фундамент. После Е. И. Шпитальского остался ряд ценных и разнообразных патентов и технических предложений, как, например, процесс электрохимической полировки металлов, новый способ получения свинцовых белил (носящий его имя), оригинальный метод консервации фруктов при помощи сернистой кислоты, большой ряд предложений военного характера. Изобретательство было, по-видимому, наследственной чертой Шпитальских: им увлекался отец Евгения Ивановича, оно же перешло к сыну Евгения Ивановича — талантливому, рано умершему инженеру-исследователю.

В период мировой и гражданской войн у Евгения Ивановича установились тесные научные связи с крупнейшим советским химиком — Николаем Дмитриевичем Зелинским. Н. Д. Зелинский всегда был в курсе прикладных работ Е. И. Шпитальского и много помог в разработке активного катализатора для получения фосгена. Со своей стороны, Е. И. Шпитальский в кратчайший срок поставил производство безводного хлористого алюминия для крекинга нефти, который срочно разрабатывался Н. Д. Зелинским в первые годы гражданской войны для покрытия нужд Красной Армии в горючем.

Характерной чертой деятельности Евгения Ивановича была также забота о мирном использовании объектов военной химии, для чего им был разработан и проведен в жизнь широкий план научно-исследовательских и опытных работ. В частности, Евгения Ивановича следует считать пионером производства в нашей стране ацетилцеллюлозы, ацетатного шелка, пленок и лаков.

Последовавший после окончания мировой и гражданской войн восстановительный период потребовал от Евгения Ивановича активного переключения на воссоздание народного хозяйства Советского Союза, в частности, на восстановление химической промышленности. В 1923 г. Евгений Иванович получает возможность вновь вернуться к своим работам по гомогенному катализу и электрохимии в Московском университете, где он в это время руководил лабораторией физической химии. В развитии этих работ в первое время его основными помощниками являются его ученик, ныне покойный профессор Московского университета Н. Н. Петин и его прежние сотрудники — А. Д. Функ, Э. Ф. Краузе, А. В. Памфилов, В. С. Зайков, П. И. Соколов и другие. Скоро к этим работам Е. И. Шпитальского присоединяется целая группа исследователей следующего поколения — В. В. Монбланова, В. А. Командин, Б. А. Коновалова, Е. И. Бурова, З. А. Иоффа, Н. И. Кобозев, Н. И. Некрасов, М. Я. Каган, А. Л. Шнеерсон, В. В. Пичета и другие. Вокруг Е. И. Шпитальского создается значительная каталитическая и электрохимическая школа, к которой впоследствии присоединяются еще более молодые исследователи. Многие из учеников Евгения Ивановича ныне выросли в самостоятельных ученых и занимают кафедры в наших вузах.

На примере классического катализа распада перекиси водорода, катализируемого множеством веществ, Е. И. Шпитальский в 1924—1929 гг. начинает строить количественную теорию промежуточных продуктов, которая допускает не только самый факт образования таких продуктов, но учитывает их термодинамические свойства, кинетику их распада, зависимость этих параметров от среды и термодинамическую конкуренцию различных промежуточных продуктов, образующихся между катализатором и субстратом.

Теория многих промежуточных продуктов является совершенно оригинальным достижением Е. И. Шпитальского, с которым связано его имя в науке.

В 1927 г. Е. И. Шпитальский публикует свою основную обобщающую работу по теории промежуточных продуктов, которая до сих пор является основополагающим трудом в этой области. В этой работе он формулирует ряд кратких и точных положений, которыми до сих пор приходится пользоваться всякому, кто хочет математически

брабатывать процессы гомогенного катализа и познавать их физико-химический еханизм. Сущность этих положений заключается в следующем:

1) катализатором является такое вещество, которое переводит реагирующие родукты (субстраты) в реакционно-способное состояние через образование неустойивого промежуточного соединения между катализатором и субстратом; 2) образоваие промежуточного соединения является весьма быстро протекающим обратимым процессом, равновесие которого определяется величиной термодинамического сродства атализатора к субстрату; 3) неустойчивое промежуточное соединение, ведущее каализ, относительно медленно распадается на продукты реакции и молекулу каталиатора; 4) общая скорость процесса определяется концентрацией промежуточного проукта и специфической константой скорости его распада.

На основании этих простых положений Е. И. Шпитальским была построена тройная и содержательная теория промежуточных продуктов, которая позволила хватить большинство случаев гомогенного катализа. Она показала, что те простые орядки, под которые ранее подводились каталитические процессы, по существу являются фикциями, что если каталитический процесс идет по элементарному кинетическому закону, это не значит, что он идет по элементарному механизму. Этот приниипальный вопрос об определении порядков реакции в таком общем виде был впервые оставлен в науке; Е.И. Шпитальский вписал новую главу не только в область катаиза,но и в область химической кинетики.После работ Е.И.Шпитальского уже невозмоно говорить о том, что порядок реакции однозначно определяется его механизмом.

Впоследствии, еще при жизни Е. И. Шпитальского, и далее, работами его ученив, эти положения его теории были подтверждены с полной ясностью на многочисенных объектах и с самых разных сторон. Было, например, показано, что порядок аталитического процесса можно существенно изменить (например, от нулевого до торого) вариацией физико-химических условий катализа, как, например, концентраией субстрата, pH среды, температурой; была разработана новая область совместго действия нескольких катализаторов (Н. Н. Петин с сотрудниками), развита теоия активированного образования промежуточных продуктов и скрытого катализа.

Весьма важным и новым элементом в теории промежуточных продуктов Е. И. Шпильского, как уже указывалось, явилось представление о существовании нескольких ромежуточных форм, резко отличающихся своей каталитической активностью. . И. Шпитальский говорит о существовании активных и пассивных промежуточных родуктов, причем пассивные промежуточные продукты совсем не являются безразичными для катализа, так как они могут связывать значительные количества катаизатора, отнимая его от образования активных промежуточных форм.

Е. И. Шпитальский и его сотрудники выделили и идентифицировали целый ряд ких активных и пассивных форм промежуточных продуктов, причем оказалось, о пассивность и активность этих продуктов в значительной мере связаны с их руктурой(с количеством О-атомов в продукте, с его термохимией и термодинамикой, возможностью рекомбинации этих атомов, с pH среды и т. д.)

Если сравнить первые варианты теории промежуточных продуктов — сначала рренгиуса, потом Вант-Гоффа и, наконец, Михаэлиса (для ферментных процессов) — теорией промежуточных продуктов Е. И. Шпитальского, то будет ясно видно, какой рупный прогресс внесли работы Е. И. Шпитальского в эту область.

Новаторский характер работ Е. И. Шпитальского в гомогенном катализе можно иже всего сопоставить с адсорбционной теорией гетерогенного катализа Лэнгмюра. о в то время как Лэнгмюр существенно упрощает картину катализа, предполагая разование единственного промежуточного комплекса, ведущего гетерогенный катаиз, Е. И. Шпитальский вышел за границы этих представлений, допустив и доказав разование целой серии промежуточных продуктов. Возможно, что внесение этих едставлений Е. И. Шпитальского в гетерогенный катализ могло бы модернизировать улучшить концепцию Лэнгмюра. Созданная Е. И. Шпитальским теория промежучных продуктов получила общее признание. Работы Е. И. Шпитальского по теории могенного катализа являются несомненно одним из крупных вкладов советской изической химии в мировую физико-химическую науку.

Наряду с катализом вторым параллельным предметом, интересовавшим Евгения вановича, была прикладная и теоретическая электрохимия. Этот интерес начался Евгения Ивановича с практических вопросов, которым посвящен ряд патентов и оцессов, разработанных им с сотрудниками. Но на позднейшем этапе своей деятельсти Евгений Иванович все более стал сосредоточиваться на теоретической электромии, именно, на проблеме необратимых электродных процессов — на явлении перепряжения и деполяризации катодов, на электродиффузии водорода через металлиские мембраны и др.

Обстоятельства помешали Евгению Ивановичу лично развить эту область, ему праву принадлежит роль инициатора в постановке проблемы перенапряжения советской электрохимии, в которой она сейчас занимает важное место.

Внезапная смерть Евгения Ивановича Шпитальского 23 ноября 1931 г., на 52-ом ду жизни, оборвала много творческих замыслов. Но его труды оставили глубокий ед в науке о катализе; яркая личность Евгения Ивановича не может быть забыта кем, кто соприкасался с ним в его многогранной деятельности.

*А. В. Памфилов, К. Г. Хомяков, Н. Н. Кобозев*

# СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования



Дискуссия



Письма в редакцию



Хроника



---

## CONTENTS

## Experimental Methods and Apparatus



## Discussion



## Letters to the Editor



## Miscellany

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения. В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефона для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣ , а подстрочные скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (нуль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как $c$ и $C$, $k$ и $K$, $p$ и $P$, $u$ и $U$, $s$ и $S$, $z$ и $Z$, $v$ и $V$, $w$ и $W$. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке, тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов кроме общепринятых (т. е., т. п. и т. д.). Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг*; грамм — *г*; грамм-молекула — *г-моль*; миллиграмм-молекула — *мг-моль*; метр — *м*; дециметр — *дм*; сантиметр — *см*; миллиметр — *мм*; литр — *л*; миллилитр — *мл*; квадратный сантиметр — $см^2$, кубический сантиметр — $см^3$; орто-, мета-, пара-, — *о-*, *м-* и *п-*; нормальный — $N$, децинормальный — 0,1 $N$; молярный — $M$; температура кипения — т. кип., температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов представлять резюме на английском языке, можно писать по-русски; в этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-11730 Подписано к печати 30/VIII—1960 г. Печ. л. 19,86+1 вкл. Уч.-изд. л. 21,4
Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 7 1/4 Зак. 689 Тираж 3585 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.